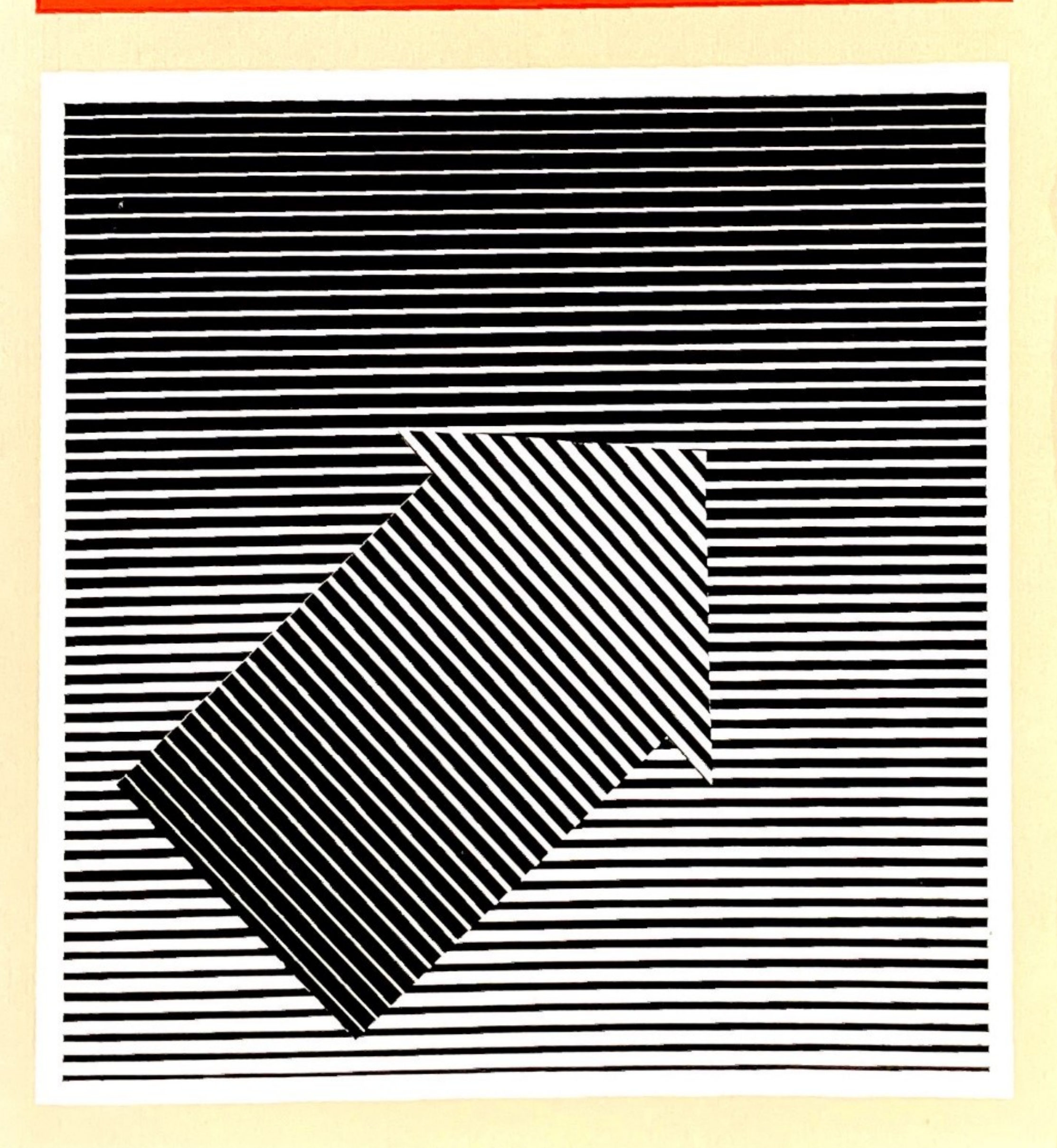
SCHILLING

WÄRME UND ENERGIE



PHYSIK IN BEISPIELEN

Physik in Beispielen

Schilling

WÄRME UND ENERGIE

Physik in Beispielen

WÄRME und ENERGIE

von Prof. Dr. rer. nat. habil. Heinz Schilling

Mit 106 durchgerechneten Beispielen und
321 Aufgaben mit Lösungen

VERLAG HARRI DEUTSCH THUN UND FRANKFURT/M.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Physik in Beispielen. — Thun ; Frankfurt/M. ;
Deutsch
Teilw. mit d. Erscheinungsorten Zürich, Thun,
Frankfurt/Main

Schilling, Heinz: Wärme und Energie

Schilling, Heinz:
Wärme und Energie / von Heinz Schilling. — Thun ;
Frankfurt/M. : Deutsch, 1984.
(Physik in Beispielen)
ISBN 3-87144-688-2

ISBN 3 87144 688 2

Lizenzausgabe für den Verlag Harri Deutsch · Thun
Printed in GDR
Satz und Druck: VEB Druckhaus „Maxim Gorki", Altenburg
Redaktionsschluß: 15. 3. 1984

Vorwort

Das Buch „Wärme und Energie“ setzt die Reihe „Physik in Beispielen“ mit der Thermodynamik reversibler und irreversibler Prozesse fort. Neben den theoretischen Grundlagen (erster und zweiter Hauptsatz; Energie und Enthalpie, Entropie und Entropieproduktion; Erscheinungsformen realer Gase, Phasengleichgewicht und Phasenumwandlung) werden wichtige physikalische und physikalisch-technische Prozesse und Modelle beschrieben. Dazu gehören u. a. die Umwandlung von Wärme in Arbeit, die Funktion der Wärmepumpe, die Wärmeleitung und der Wärmeübergang, das LOTKA-VOLTERRA-Modell, die ZHABOTINSKY-Reaktion und der Brüsselator, die Informationstheorie der Bildung von Bio-Molekülen.
Die Behandlung des umfangreichen Stoffes erfolgt in einer Dreiteilung:

1. Darstellung der theoretischen Grundlagen eines Komplexes, 2. physikalische und mathematische Bearbeitung ausgewählter Probleme von der Aufstellung der Gleichungen bis zur numerischen Auswertung der Lösung, 3. Aufgaben mit Angabe der Lösung. Das Schwergewicht liegt auf dem zweiten Punkt. Der Leser soll damit nicht nur konkrete Vorstellungen über die quantitativen Gesetzmäßigkeiten gewinnen. Er soll insbesondere dazu geführt werden, ähnliche Probleme bearbeiten zu können, zu lösen und die Ergebnisse auszuwerten.
Für die vielfältige Unterstützung und eine große Anzahl von Hinweisen bin ich Herrn Prof. Dr. BITTRICH, TH Leuna—Merseburg, zu besonderem Dank verpflichtet. Herr Dr. TELTOW, AdW Berlin, stellte mir umfangreiches Material über moderne Methoden der Energienutzung zur Verfügung. Herr Dr. ORTLIEB, Berlin, und Herr Dr. STEIGER, AdW Berlin, unterstützten mich bei der numerischen Rechnung. Einige Hinweise erhielt ich auch von Herrn Prof. Dr. LINDE, AdW Berlin, und von seinen Mitarbeitern. Dem Verlag danke ich für den Rat bei der gesamten Gestaltung des Buches.

Der Verfasser

Inhaltsverzeichnis

1. Hauptsätze der Energieumwandlung

1.1. Energieumwandlung nach dem ersten Hauptsatz

E Einführung

Erscheinungsformen der Energie

Wichtigste Quellen der menschlichen Energieversorgung sind neben der **Sonnenenergie** die Energie aus **chemischen Prozessen**, insbesondere die **Verbrennung**, die **Wasser-** und die **Windenergie**, die **Kernspaltungs-** und die **Kernfusionsenergie**.
Einheit der Energie ist das **Joule J** bzw. die **Wattsekunde W s**. In den auf ein Kilogramm kg, ein Meter m und eine Sekunde s bezogenen **SI-Einheiten** ist die Einheit der Kraft das Newton N. Es gibt die Kraft zur Beschleunigung von einem Kilogramm Masse um einen Meter in einer Sekunde an:

$$1\ \mathrm{N} = 1\ \mathrm{kg} \cdot 1\ \mathrm{m\ s^{-2}}.$$

Ein Joule ist die gegen die Kraft ein Newton über einen Meter zu verrichtende Arbeit:

$$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{N} \cdot 1\ \mathrm{m} = 1\ \mathrm{kg\ m^2\ s^{-2}}.$$

Bei atomaren Prozessen wird auch das **Elektronenvolt eV** als Energieeinheit verwendet. Es besteht die Umrechnung

$$1\ \mathrm{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}.$$

Die Energie aus Kernprozessen, auf die auch die Sonnenenergie zurückzuführen ist, hat ihre Ursache im **Massendefekt**. Nach der Relativitätstheorie gilt dafür die Gleichung

$$W = mc^2, \qquad (1)$$

wobei m die umgewandelte Masse, c die Lichtgeschwindigkeit, W die Energie kennzeichnen.

Beispiel 1.1.1. **Massendefekt**

Die Umwandlung von 1 kg Masse liefert

$$W = 1 \cdot (3 \cdot 10^8)^2\ \mathrm{J} = 9 \cdot 10^{16}\ \mathrm{J} = 2{,}5 \cdot 10^{10}\ \mathrm{kWh}.$$

Die **Wasserenergie** gründet sich auf die potentielle mechanische Energie

$$W = mgh \tag{2}$$

($g = 9{,}80665 \text{ m s}^{-2}$ Fallbeschleunigung).
Bei der **Windenergie** wird die kinetische mechanische Energie

$$W = \frac{m}{2} v^2 \tag{3}$$

ausgenutzt.

Thermodynamische Systeme

Ein System bezeichnet allgemein einen oder mehrere Gegenstände, die gegenüber ihrer Umwelt festgelegt und beschrieben werden können. Wärme- und Energieprozesse lassen sich auf die Dynamik der Elementarteilchen des Systems zurückführen. Für die Darstellung der Wärme- und Energieprozesse wird daher der Begriff des thermodynamischen Systems eingeführt.
Abgeschlossene thermodynamische Systeme stehen mit ihrer Umgebung weder in Stoff- noch in Energieaustausch (Beispiel: Thermosflasche). Bei **geschlossenen** Systemen besteht mit der Umgebung Energieaustausch, aber kein Stoffaustausch (Beispiel: wasser- und luftdicht verschlossene einfache Flasche). **Offene** Systeme tauschen mit ihrer Umgebung sowohl Energie als auch Stoff aus (z. B. fließendes Gewässer).

Innere Energie

Der Energieaustausch eines thermodynamischen Systems mit seiner Umgebung geht durch die Übertragung von Wärme oder durch die Verrichtung mechanischer Arbeit vor sich.
Die einem thermodynamischen System zugeführte Wärme wird mit δQ bezeichnet. An der Wärmeübertragung sind mindestens zwei Systeme beteiligt. Sie erfolgt stets als Energieströmung, unabhängig davon, ob der Wärmeaustausch durch Leitung, Strahlung oder stoffliche Übertragung (Konvektion) vor sich geht. Der Energiestrom wird als Leistung in Watt W oder Kilowatt kW gemessen.

Beispiel 1.1.2. **Wärmeübertragung**

Die Leistung bei der Fernwärmeversorgung eines Wohnkomplexes betrage 100 kW, d. h., je Stunde werden 100 kWh, je Sekunde 10^5 J übertragen. In der Zeit $\Delta t = 5$ s wird die thermische Energie $\delta Q = 5 \cdot 10^5$ J übertragen.

Die Verrichtung mechanischer Arbeit am thermodynamischen System erfolgt gegen dessen Druck p. Er wird in Pascal Pa angegeben. Ein Pascal ist ein Newton je Quadratmeter:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}.$$

Bei der Verrichtung von Arbeit verändert sich das Volumen V des thermodynamischen Systems. V verringert sich, wenn zur Verrichtung der Arbeit gegen den Druck p des Systems Energie aufgewandt, d. h. auf das System übertragen wird. Verändert

sich unter dem Druck p das Volumen um $\mathrm{d}V$, so wird auf das System die mechanische Energie

$$\mathrm{d}W = -p\,\mathrm{d}V \tag{4}$$

übertragen

Beispiel 1.1.3. Mechanische Arbeit am thermodynamischen System

Der normale Luftdruck beträgt $p = 101{,}3$ kPa. Wird durch den Luftdruck das Volumen eines Gases um 10 cm^3 = 10^{-5} m^3 verringert, so überträgt der Luftdruck auf dieses Gas die mechanische Energie

$$\mathrm{d}W = -p\,\mathrm{d}V = 101{,}3 \cdot 10^3 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{J} = 1{,}013\ \mathrm{J}.$$

Mechanische Arbeit $-p\,\mathrm{d}V$ und thermische Energie δQ sind für das thermodynamische System „Einkommensenergien". Erfahrungsgemäß kann mechanische Energie (z. B. durch Reibung) in Wärme und ebenso Wärme (z. B. durch Wärmeausdehnung gegen den äußeren Druck) in mechanische Arbeit umgewandelt werden. Thermische Energie und mechanische Arbeit stellen daher für sich allein keine Zustandsgrößen des thermodynamischen Systems dar, sondern kennzeichnen fließende bzw. übertragene Energien.

Durch die Übertragung von Wärme und durch die Verrichtung von Arbeit wird die „Vorratsenergie" des thermodynamischen Systems, d. h. seine gespeicherte Energie, vergrößert. Zum Unterschied von Wärme und mechanischer Energie läßt sich der Energievorrat eindeutig für das System definieren. Er gibt die Menge der vom System auf die Umgebung in Form von Wärme oder mechanischer Arbeit übertragbaren Energie an. Diese Größe heißt innere Energie U des Systems. Sie stellt eine Zustandsgröße des Systems dar.

Erster Hauptsatz

Die Erfahrung, daß sich die Erhöhung $\mathrm{d}U$ der inneren Energie aus dem Zufluß δQ an thermischer Energie und aus der verrichteten Arbeit $-p\,\mathrm{d}V$ zusammensetzt, wird im ersten Hauptsatz formuliert:

$$\boxed{\mathrm{d}U = \delta Q - p\,\mathrm{d}V}\,. \tag{5}$$

Die innere Energie U läßt sich als eindeutige Zustandsfunktion der Temperatur T und des Druckes p oder des Volumens V darstellen. Für die Änderung der inneren Energie wird daher das totale Differential $\mathrm{d}U$ geschrieben. Dagegen läßt sich die zugeführte thermische Energie nicht als eindeutige Zustandsfunktion beschreiben. Der Fluß der thermischen Energie wird daher nicht durch ein totales Differential dargestellt.

Der erste Hauptsatz wird auch in der Form

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{5a}$$

geschrieben. Setzt man voraus, daß das System mit seiner Umgebung im Gleichgewicht steht, d. h. der Druck des Systems mit dem äußeren Druck p übereinstimmt, so besagt (5a): Die einem System zugeführte thermische Energie δQ wird von diesem zur Erhöhung seiner inneren Energie um $\mathrm{d}U$ und zur Arbeit $p\,\mathrm{d}V$ gegen den äußeren Druck verwendet.

Temperatur und Beschaffenheit eines thermodynamischen Systems

Die Erhöhung der inneren Energie ist entweder mit der Erhöhung der Temperatur T des thermodynamischen Systems oder mit der Änderung seiner Beschaffenheit verbunden, z. B. beim Schmelzen oder Erstarren. Die Erhöhung der Temperatur in Abhängigkeit von der zugeführten thermischen Energie hängt von der **spezifischen Wärmekapazität** c des Systems ab. Sie gibt die Energie an, die je Kilogramm zur Erhöhung der Temperatur um ein Kelvin erforderlich ist. Einem Körper der Masse m mit der spezifischen Wärmekapazität c ist zur Erhöhung der Temperatur um ΔT die Energie

$$\Delta W = mc\,\Delta T \tag{6}$$

zuzuführen. c kann sowohl vom Druck als auch von der Temperatur abhängen.
Die Energie zum Schmelzen von einem Kilogramm eines Körpers heißt **spezifische Schmelzenergie**, die entsprechende Energie zum Sieden **spezifische Siedeenergie**. Die innere Energie wird im allgemeinen bis auf eine willkürliche Konstante U_0 angegeben, die vom Bezugspunkt abhängt.

Beispiel 1.1.4. **Innere Energie des Wassers**

Die spezifische Wärmekapazität des Wassers beträgt $c = 4{,}2\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, die spezifische Schmelzenergie $332\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}}$. Beim Schmelzen von 1 kg Eis und anschließender Erwärmung des Wassers auf 50 °C erhöht sich die innere Energie um

$$\Delta U = (332 + 1 \cdot 4{,}2 \cdot 50)\ \mathrm{kJ} = 542\ \mathrm{kJ}.$$

Wählt man als Bezugspunkt die innere Energie des Wassers von 0 °C, so hat 1 kg Eis von 0 °C die innere Energie −332 kJ, 1 kg Wasser von 50 °C die innere Energie +210 kJ.

Molare Wärmekapazität und thermodynamische Zustandsfunktionen

Bei Gasen wird die Wärmekapazität im allgemeinen nicht auf ein Kilogramm, sondern auf ein Kilomol bezogen und als **molare Wärmekapazität** C bezeichnet. Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen wird mit C_V, bei konstantem Druck mit C_p bezeichnet. C_p ist um den bei der Konstanthaltung des Druckes zu verrichtenden Betrag der Volumenarbeit größer als C_V.
Für die Änderung der inneren Energie als Funktion der Temperatur T und des Volumens V folgt

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T. \tag{7}$$

Bei konstantem Volumen ergibt sich nach (6), wenn man die innere Energie auf ein Kilomol bezieht,

$$(\delta Q)_V = \mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T \tag{7a}$$

mit

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{8}$$

woraus

$$U = U_0 + \int_{T_0}^{T} C_V \,\mathrm{d}T \tag{9}$$

folgt. Darin gibt U_0 die innere Energie bei der Temperatur T_0 an.
Einen ähnlichen Zusammenhang erhält man für die molare Wärmekapazität C_p, wenn man die Zustandsfunktion

$$\boxed{H = U + pV} \tag{10}$$

einführt. H heißt **Enthalpie.** Die Enthalpie ist ebenso wie die innere Energie eine Zustandsfunktion, die aus meßbaren Größen bestimmt werden kann.
Für das Differential der Enthalpie ergibt sich

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p. \tag{11}$$

Aus dem ersten Hauptsatz (5) folgt damit

$$\mathrm{d}H = \delta Q + V\,\mathrm{d}p. \tag{12}$$

Bleibt der Druck unverändert, so erhält man

$$\mathrm{d}H = (\delta Q)_p. \tag{13}$$

Bei einem isobaren Prozeß gibt die Zunahme der Enthalpie die von außen zugeführte thermische Energie an. Die Enthalpie H charakterisiert daher die bei konstantem Druck dem System zu entnehmende thermische Energie.
Bei technischen Wärmeprozessen, z. B. im chemischen Reaktor, durchfließen Arbeitsstoffe im allgemeinen das thermodynamische System unter gleichbleibendem Druck. Dabei geben sie ihre thermische Energie ab. Für diese Prozesse wird zweckmäßig die Enthalpie H betrachtet.
Bezeichnet $(\delta Q)_p$ die notwendige Zuführung von thermischer Energie, wenn bei konstantem Druck die Temperatur um $\mathrm{d}T$ erhöht werden soll, so gilt nach (11) und (13)

$$(\delta Q)_p = \mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = C_p\,\mathrm{d}T. \tag{14}$$

Daraus folgt

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{15}$$

bzw.

$$H = H_0 + \int_{T_0}^{T} C_p\,\mathrm{d}T. \tag{16}$$

Für das **ideale Gas** erhält man aus (7), (14) und auf Grund der Definition (10) der Enthalpie

$$(C_p - C_V)\,\mathrm{d}T = \mathrm{d}H - \mathrm{d}U = \mathrm{d}(pV) = R\,\mathrm{d}T$$

bzw.

$$C_p - C_V = R. \tag{17}$$

Beispiel 1.1.5. **Innere Energie des einatomigen idealen Gases**

Das ideale Gas aus einatomigen Molekülen hat die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_V = 1{,}5R$, wobei $R = 8{,}314$ kJ kmol^{-1} K^{-1} die allgemeine Gaskonstante bezeichnet. Bei Erhöhung der Temperatur um 1 K erhöht sich demnach die innere Energie des idealen einatomigen Gases, bezogen auf ein Kilomol, um

$$\mathrm{d}U = 1{,}5 \cdot 8{,}314 \text{ kJ} = 12{,}47 \text{ kJ}.$$

Beispiel 1.1.6. **Enthalpie des einatomigen idealen Gases**

Bei 0 °C und normalem Luftdruck beträgt das molare Volumen des idealen Gases 22,4 m^3 kmol^{-1}, der Volumenausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{273}$ K^{-1}. Das Volumen eines Kilomols vergrößert sich daher bei Erhöhung der Temperatur um 1 K um

$$\mathrm{d}V = \frac{22{,}4}{273} \text{ m}^3 = 0{,}082 \text{ m}^3.$$

Dabei verrichtet das Gas gegen den äußeren Luftdruck die Arbeit

$$p\,\mathrm{d}V = 101{,}3 \cdot 10^3 \cdot 0{,}082 \text{ J} = 8{,}31 \text{ kJ}.$$

Seine innere Energie erhöht sich nach Beispiel 1.1.5 um 12,47 kJ. Insgesamt ist zur Erhöhung der Temperatur um 1 K bei konstantem Druck somit dem System die Energie

$$(\delta Q)_p = (12{,}47 + 8{,}31) \text{ kJ} = 20{,}78 \text{ kJ}$$

zuzuführen.
Berechnet man diese Größe aus der Enthalpie, so folgt, bezogen auf ein Kilomol,

$$\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T,$$

d. h., wegen

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

erhält man

$$\mathrm{d}H = \frac{5}{2} \cdot 8{,}314 \text{ kJ} = 20{,}78 \text{ kJ}.$$

P Probleme

.1.1. Brennwert und Heizwert

er Brennwert H eines Stoffes gibt die bei vollständiger Verbrennung unter normalem Luft :uck frei werdende Energie je Kilogramm an. Er bezieht sich auf 20 °C Endtemperatur. Da ›i den chemischen Reaktionen frei werdende Wasser liegt flüssig vor. Dagegen kennzeichne ›r Heizwert H_u die frei werdende Energie für Wasser im dampfförmigen Zustand.
ie chemische Umwandlung von Kohlenstoff und von Wasserstoff vollzieht sich gemäß

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 406 \text{ MJ kmol}^{-1}, \quad (1$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + 241 \text{ MJ kmol}^{-1}, \quad (2$$

wobei die angegebenen Energien Heizwerte bezeichnen. Die Verdampfungsenergie des Wassers von 20 °C beträgt 2,453 MJ kg^{-1}. Berechnen Sie die Verbrennungsenergien und die Heizwerte beider Stoffe.

Lösung:

Da Wasser die molare Masse 18 kg $kmol^{-1}$ hat, erhält man für die Verdampfungsenergie

$$Q = 2{,}453 \cdot 18 \text{ MJ kmol}^{-1} = 44{,}15 \text{ MJ kmol}^{-1}.$$

Nach (1) geht die Verbrennung von Kohlenstoff ohne Wasserbildung vor sich, während bei der Verbrennung von Wasserstoff nach (2) je Kilomol Wasserstoff ein Kilomol Wasser entsteht. Die Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs ist daher gleich ihrem Heizwert:

$$(H)_{\text{C}} = (H_{\text{u}})_{\text{C}}. \tag{3}$$

Dagegen erhält man den Brennwert des Wasserstoffs, indem man die Verdampfungsenergie zum Heizwert addiert:

$$(H)_{\text{H}_2} = (H_{\text{u}})_{\text{H}_2} + Q. \tag{4}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt

$$(H)_{\text{CO}_2} = (H_{\text{u}})_{\text{CO}_2} = 406 \text{ MJ kmol}^{-1},$$

$$(H)_{\text{H}_2} = (H_{\text{u}})_{\text{H}_2} + Q = 241 \text{ MJ kmol}^{-1} + 44 \text{ MJ kmol}^{-1} = 285 \text{ MJ kmol}^{-1}.$$

Berücksichtigt man die molaren Massen, so erhält man für die Umwandlungsenergien je Kilogramm

$$(H)_{\text{C}} = (H_{\text{u}})_{\text{C}} = \frac{406}{12} \text{ MJ kg}^{-1} = 33{,}8 \text{ MJ kg}^{-1},$$

$$(H)_{\text{H}_2} = \frac{285}{2{,}02} \text{ MJ kg}^{-1} = 141 \text{ MJ kg}^{-1},$$

$$(H_{\text{u}})_{\text{H}_2} = \frac{241}{2{,}02} \text{ MJ kg}^{-1} = 119 \text{ MJ kg}^{-1}.$$

H wird auch als oberer, H_{u} als unterer Heizwert bezeichnet.

1.1.2. Energie der Sonne (Kernfusion)

Quelle der Sonnenenergie ist die Umwandlung von Wasserstoff in Helium. Dabei laufen die folgenden Prozesse ab:

1. $${}^1_1\text{H} + {}^1_1\text{H} \to {}^2_1\text{H} + {}_1\text{e} + \nu. \tag{1}$$

Zwei Wasserstoffkerne fusionieren zu einem Deuteriumkern. Zusätzlich entstehen ein Positron sowie ein Neutrino, das die Ruhmasse Null hat.

2. $${}^2_1\text{H} + {}^1_1\text{H} \to {}^3_2\text{He} + \gamma. \tag{2}$$

Ein Deuteriumkern und ein Wasserstoffkern fusionieren zu einem ${}^3_2$He-Kern, wobei eine zusätzliche Strahlung auftritt.

3. $${}^3_2\text{He} + {}^3_2\text{He} \to {}^4_2\text{He} + {}^1_1\text{H} + {}^1_1\text{H}. \tag{3}$$

Zwei $^3_2$He-Kerne fusionieren zu einem $^4_2$He-Kern (α-Teilchen, $m_\alpha = 6{,}64473 \cdot 10^{-27}$ kg). Zusätzlich entstehen zwei Wasserstoffkerne.
Berechnen Sie aus dem Massendefekt die frei werdende Energie.

Lösung:

Im Endeffekt ergibt die Fusion von vier Wasserstoffkernen nach (1) bis (3) einen Heliumkern und zwei Positronen unter Ausstrahlung von Energie:

$$4\,^1_1\mathrm{H} \rightarrow {}^4_2\mathrm{He} + 2\,{}_1\mathrm{e} + W. \tag{4}$$

Die Ruhmasse des Wasserstoffkernes ist identisch mit der Ruhmasse des Protons, die des Heliumkernes identisch mit der des α-Teilchens. Es ergibt sich aus dem Massendefekt

$$W = (4m_\mathrm{p} - 2m_\mathrm{e} - m_\alpha)\,c^2, \tag{5}$$

mit den vorliegenden Zahlen

$$W = (4 \cdot 1{,}67265 - 2 \cdot 0{,}00091 - 6{,}64473) \cdot 10^{-27} \cdot (2{,}998 \cdot 10^8)^2\ \mathrm{J}$$
$$= 3{,}9590 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{J} = 24{,}71\ \mathrm{MeV}.$$

Bei der Erzeugung dieser Energie sind vier Wasserstoffkerne beteiligt. Je Kilogramm Kernbrennstoff erhält man somit

$$W_{1\mathrm{kg}} = \frac{0{,}25 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 3{,}96 \cdot 10^{-15}}{1{,}008}\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}} = 5{,}91 \cdot 10^{11}\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}}.$$

1.1.3. Urankernspaltung

Von den Isotopen des Urans zerfällt der Kern $^{235}_{92}$U bereits beim Beschuß mit thermischen Ionen. Als kurzlebiges Zwischenprodukt entsteht $^{236}_{92}$U, das in zwei Kerne zerfällt, deren Massen sich etwa wie 11 : 7 verhalten. Auch sie zerfallen weiter. Außerdem entstehen zwei bis drei Neutronen, die zur Kettenreaktion führen.
Untersucht werde die Reaktion

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^1_0\mathrm{n} \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{92}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{144}_{56}\mathrm{Ba}. \tag{1}$$

Infolge der zwischen den Kernbausteinen wirkenden Anziehungs- bzw. Bindungskräfte ist die Masse eines schweren Kernes geringer als die Summe der Massen seiner einzelnen Bestandteile. Für die an der Reaktion (1) beteiligten Kerne sind die Bindungsenergien aus Tabelle 1.1.2 zu entnehmen.
Berechnen Sie die bei der Kernspaltung nach (1) frei werdende Energie und den Massendefekt. Bestimmen Sie die frei werdende Energie je Kilogramm $^{235}_{92}$U.

Lösung:

Es bezeichne m_K die Masse des Kernes, Z seine Ordnungszahl, M seine Massenzahl (Summe der Protonen und Neutronen). Für die Bindungsenergie des Kernes folgt daraus

$$W = c^2\,\Delta m_\mathrm{K} = c^2[Zm_\mathrm{p} + (M - Z)\,m_\mathrm{n} - m_\mathrm{K}]. \tag{2}$$

Δm_K bezeichnet die Massendifferenz bzw. den Massendefekt. Der Zerfall des Kernes K in die Kerne K_1 und K_2 gemäß

$$^M_Z\mathrm{K} \rightarrow {}^{M_1}_{Z_1}\mathrm{K}_1 + {}^{M_2}_{Z_2}\mathrm{K}_2 \tag{3}$$

ist mit dem Massendefekt

$$\Delta m = m_{\mathrm{K}_1} + m_{\mathrm{K}_2} - m_\mathrm{K} \tag{4}$$

verknüpft. Berücksichtigen wir

$$Z = Z_1 + Z_2, \qquad M = M_1 + M_2, \tag{5}$$

so folgt aus (4)

$$\Delta m = \Delta m_K - \Delta m_{K_1} - \Delta m_{K_2}, \tag{6}$$

wobei Δm_{K_1} und Δm_{K_2} die Massendifferenzen bei der Bildung der Kerne K_1 und K_2 angeben. Führt man die Bindungsenergien ein, so ergibt sich

$$\Delta W = \Delta mc^2 = W_K - W_{K_1} - W_{K_2}. \tag{7}$$

Mit den Werten nach Tabelle 1.1.2 folgt

$$\Delta W = (1766 - 1190 - 793)\ \text{MeV} = -217\ \text{MeV}.$$

Bei der Spaltung des Uranatoms liegt daher eine stark exotherme Reaktion vor. Für den Massendefekt erhält man

$$\Delta m = \frac{217 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-13}}{(3 \cdot 10^8)^2}\ \text{kg} = 3{,}86 \cdot 10^{-28}\ \text{kg},$$

im Vergleich zur beteiligten Masse m_U

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{3{,}86 \cdot 10^{-28}}{235 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}} = 0{,}0984\,\%.$$

Das ist fast ein Tausendstel.

Im Mittel rechnet man mit 200 MeV frei werdender Energie. Danach wird je Kilogramm $^{92}_{235}U$ bei vollständiger Spaltung die Energie

$$W_{1\text{kg}} = \frac{200 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-13} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}{235}\ \text{J kg}^{-1} = 8{,}20 \cdot 10^{10}\ \text{kJ kg}^{-1}$$

$$= 22{,}8 \cdot 10^6\ \text{kWh kg}^{-1}$$

frei.

1.1.4. Nutzung der Sonnenenergie

Der Erde werden an diffusem Sonnenlicht während der Sonneneinstrahlung im Mittel 1,37 kW m^{-2} zugestrahlt. Infolge der Verluste durch Streuung und Absorption in den Luftschichten erreichen davon nur 340 W m^{-2} die Erdoberfläche, in Berlin 110 W m^{-2}.

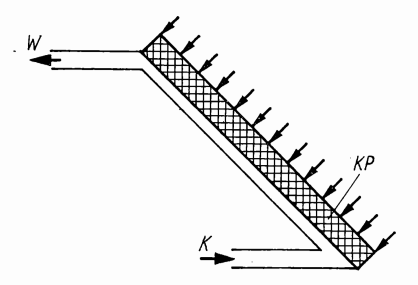


Bild 1.1.1. Anlage zur Nutzung der Sonnenenergie. K Kaltwasser, W Warmwasser, KP Kollektorplatte mit transparenter Beschichtung

Zur Warmwasserbereitung wird ein Sonnenenergiesammler nach Bild 1.1.1 verwendet. Er ermöglicht Wassertemperaturen von 60 bis 80 °C. Durch transparente Beschichtung der Fläche, auf die die Strahlung auftrifft, wird die Rückstrahlung vermindert, so daß 60% der einfallenden Energie aufgenommen werden. Die gewonnene Wärmeenergie kann mittels eutektischer Salze gespeichert werden. Sie schmelzen bei Wärmezuführung und behalten den flüssigen Zustand bei, bis sie ihre Wärmeenergie wieder abgegeben haben.
Die Fläche der transparenten Beschichtung betrage $A = 35\ \text{m}^2$. Das Wasser werde mit 10 °C in die Anordnung eingelassen und verlasse sie mit 60 °C. Verluste durch Ableitung seien zu vernachlässigen. Berechnen Sie die Durchflußmenge des Wassers, wenn eine Sonneneinstrahlung senkrecht zur Oberfläche mit einer Intensität gleich dem Mittelwert für Berlin angenommen wird.

Lösung:

Bezeichnet S die Dichte der senkrecht auftreffenden Strahlung, η den Wirkungsgrad, so erhält man für die in der Zeiteinheit zur Verfügung stehende Energie

$$\dot{W} = \eta S A. \tag{1}$$

Das Wasser wird um ΔT erwärmt. Seine spezifische Wärmekapazität sei c, seine Durchlaufmenge $\dot{m}$. Für die von ihm in der Zeiteinheit aufgenommene Wärme folgt

$$\dot{Q} = \dot{m} c\, \Delta T. \tag{2}$$

Beide Größen müssen gleich sein:

$$\dot{W} = \dot{Q}. \tag{3}$$

Wir setzen (1) und (2) in (3) ein und lösen nach $\dot{m}$ auf. Es ergibt sich

$$\dot{m} = \frac{\eta S A}{c\, \Delta T}. \tag{4}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir (vgl. Tabelle 1.1.3)

$$\dot{m} = \frac{0{,}60 \cdot 0{,}110 \cdot 3\,600 \cdot 35}{4{,}2 \cdot 50}\ \text{kg h}^{-1} = 39{,}6\ \text{kg h}^{-1}.$$

Die Anordnung ermöglicht, unter den angegebenen Voraussetzungen je Stunde fast 40 l Wasser von 10 °C auf 60 °C zu erwärmen.

1.1.5. Wasserkraft

Das Wasserkraftwerk Hohenwartha hat einen mittleren Wasserdurchlauf $\dot{V} = 135\ \text{m}^3\,\text{s}^{-1}$. Der Höhenunterschied beträgt $h = 305$ m. Für den mittleren Wirkungsgrad ist $\eta = 0{,}8$ zu setzen. Wie groß ist die mittlere Leistung des Wasserkraftwerkes?

Lösung:

Die Leistung errechnet sich aus

$$P = \dot{m} g h \eta, \tag{1}$$

worin

$$\dot{m} = \dot{V} \varrho_W \tag{2}$$

die Masse des je Sekunde durchströmenden Wassers angibt. $\varrho_W = 10^3\ \text{kg m}^{-3}$ bezeichnet die Dichte des Wassers. Mit den angegebenen Werten erhalten wir

$$P = 135 \cdot 10^3 \cdot 9{,}81 \cdot 305 \cdot 0{,}8\ \text{W} \doteq 323\ \text{MW}.$$

1.1.6. Strömungsenergie der Luft

Der Flügel eines Windrades kann bis zu 38% der kinetischen Energie der auftreffenden Luftströmung aufnehmen (Leistungsbeiwert der Windkraftanlage $c_L = 0,38$). Für den Wirkungsgrad bei der Umsetzung dieser Energie in elektrische Energie ist mit $\eta = 0,80$ zu rechnen. Bestimmen Sie auf Grund dessen die Leistung eines Windrades mit dem Durchmesser $D = 12,5$ m bei einer Windgeschwindigkeit $w = 10$ m s^{-1}.

Lösung:

Je Sekunde trifft auf die Windradfläche A die Massenströmung $\dot{m}$ mit der Geschwindigkeit w. $\dot{m}$ ist durch

$$\dot{m} = \frac{\varrho_L}{2} Aw \tag{1}$$

gegeben. $\varrho_L = 1,22$ kg m^{-3} bezeichnet die Luftdichte. Die Energieströmung auf die Windradfläche ist durch

$$\dot{W} = \frac{\dot{m}}{2} w^2 \tag{2}$$

bestimmt. Für die Leistung des Windrades folgt daraus

$$P = \eta c_L \frac{\varrho_L}{2} Aw^3. \tag{3}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir

$$P = 0,80 \cdot 0,38 \frac{1,22}{2} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 12,50^2 \cdot 10^3 \text{ J s}^{-1} = 22,8 \text{ kW}.$$

1.1.7. Spezifische Wärmekapazität des idealen Gases

Für das ideale Gas gilt als Beziehung zwischen seinem Druck p, seinem Volumen V und seiner Temperatur T

$$\boxed{pV = nRT}. \tag{1}$$

Darin bedeutet $\boxed{R = 8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$ die universelle Gaskonstante. n gibt die Stoffmenge (Anzahl der Kilomol) an:

$$n = \frac{m}{M}. \tag{2}$$

M bedeutet die molare Masse (Masse je Kilomol), m die Masse des Gases. Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3}$$

kann aus dem Gleichverteilungssatz der klassischen Physik bestimmt werden. Danach ist die innere Energie U eines thermodynamischen Systems aus N Teilchen, die jedes den Freiheits-

grad f besitzen, durch

$$\boxed{U = \frac{NfkT}{2}} \tag{4}$$

bestimmt, wobei

$$\boxed{k = 1{,}380662 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}}$$

die **Boltzmann-Konstante** angibt (vgl. 1.3.).
Berechnen Sie danach die spezifische Wärmekapazität für das ein-, zwei- und dreiatomige Gas bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck sowie den adiabatischen Koeffizienten

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_V}. \tag{5}$$

Vergleichen Sie das Ergebnis mit Tabelle 1.1.3c.

Lösung:

Die Teilchen des einatomigen Gases können sich nach allen drei Richtungen des Raumes bewegen: Jeder Geschwindigkeitsvektor ist durch drei Komponenten bestimmt. Jedes Teilchen des einatomigen Gases besitzt daher $f = 3$ Freiheitsgrade der **Translation**. Bei den zweiatomigen starren Molekülen, d. h. zweiatomigen Molekülen mit konstantem Abstand der Atome, kommen zu den drei Freiheitsgraden der Translation zwei Freiheitsgrade der **Rotation** hinzu. Das zweite Atom des Moleküls kann um das erste rotieren und dabei sämtliche Punkte auf einer Kugel, d. h. auf einem zweidimensionalen Gebilde, überstreichen. Insgesamt besitzt das zweiatomige starre Molekül $f = 5$ Freiheitsgrade.
Beim starren dreiatomigen Molekül kann sich das dritte Atom nur noch auf einer Kreisbahn, einem eindimensionalen Gebilde, bewegen. Das starre dreiatomige Molekül besitzt $f = 6$ Freiheitsgrade, drei der Translation, drei der Rotation.
Werden zusätzlich **Oszillationen** ausgeführt, so kommen beim zweiatomigen Molekül durch die Schwingung der beiden Teilchen gegeneinander zwei Freiheitsgrade hinzu, und zwar einer der kinetischen, einer der potentiellen Energie. Es ist daher mit $f = 7$ zu rechnen.
Das n-atomige Molekül wird für $n \geqq 3$ durch $3n$ Koordinatenangaben beschrieben. Drei Freiheitsgrade entfallen auf die Translation, drei auf die Rotation, somit $3n - 6$ auf die Oszillation, die nach der klassischen Theorie doppelt zu zählen sind. Beim dreiatomigen oszillierenden Molekül ist daher $f = 3 + 3 + 6 = 12$. Nach (3) und (4) erhält man für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \frac{1}{2} f N_A k \tag{6a}$$

bzw. in Verbindung mit (4)

$$(U)_{\mathrm{kmol}} = C_V T. \tag{6}$$

In (6a) bezeichnet $\boxed{N_A = 6{,}022045 \cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol^{-1}}}$ die **Avogadrosche Konstante** (Anzahl der Moleküle je Kilomol). Das Produkt aus der Avogadroschen Konstanten und der Boltzmann-Konstanten ergibt die universelle Gaskonstante

$$\boxed{R = N_A k = 8{,}31441\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}}}. \tag{7}$$

Für die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen erhält man somit

$$C_V = \frac{f}{2} R. \tag{8}$$

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck ist durch

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \tag{9}$$

bestimmt. Für die bei konstantem Volumen oder konstantem Druck zugeführten thermischen Energien kann man

$$(\delta Q)_V = C_V \, \mathrm{d}T, \qquad (\delta Q)_p = C_p \, \mathrm{d}T \tag{10}$$

schreiben. Nach dem ersten Hauptsatz ergibt sich

$$(\delta Q)_p = (\delta Q)_V + p \, \mathrm{d}V \tag{11}$$

oder

$$C_p \, \mathrm{d}T = C_V \, \mathrm{d}T + p \, \mathrm{d}V. \tag{12}$$

Bei konstantem Druck gilt nach der allgemeinen Gasgleichung (1) für $n = 1$

$$p \, \mathrm{d}V = R \, \mathrm{d}T. \tag{13}$$

Hieraus folgt durch Einsetzen in (12)

$$\boxed{C_p = C_V + R}. \tag{14}$$

Für die molaren Wärmekapazitäten der Gase mit ein-, zwei-, dreiatomigen Molekülen folgt somit, wenn die Freiheitsgrade der Oszillation nicht angeregt sind,

$$\left.\begin{aligned} C_V^{(1\text{starr})} &= \frac{3}{2} R, & C_p^{(1\text{starr})} &= \frac{5}{2} R, \\ C_V^{(2\text{starr})} &= \frac{5}{2} R, & C_p^{(2\text{starr})} &= \frac{7}{2} R, \\ C_V^{(3\text{starr})} &= 3R, & C_p^{(3\text{starr})} &= 4R. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Dagegen erhält man bei Molekülen, deren Oszillationen voll wirksam sind,

$$\left.\begin{aligned} C_V^{(1)} &= \frac{3}{2} R, & C_p^{(1)} &= \frac{5}{2} R, \\ C_V^{(2)} &= \frac{7}{2} R, & C_p^{(2)} &= \frac{9}{2} R, \\ C_V^{(3)} &= 6R, & C_p^{(3)} &= 7R. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Für die adiabatischen Koeffizienten $\varkappa = C_p/C_V$ folgt

$$\left.\begin{aligned} \varkappa^{(1\text{starr})} &= 1{,}667, & \varkappa^{(2\text{starr})} &= 1{,}4, & \varkappa^{(3\text{starr})} &= 1{,}333; \\ \varkappa^{(1)} &= 1{,}667, & \varkappa^{(2)} &= 1{,}286, & \varkappa^{(3)} &= 1{,}167. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Der Vergleich mit Tabelle 1.1.3c zeigt bei Argon Übereinstimmung bis auf wenige Promille. Bei Wasserstoff sind für tiefe Temperaturen unter 100 K offensichtlich nur die Translationen wirksam. Gute Übereinstimmung mit dem starren Modell zeigt sich erst bei Temperaturen ab 250 K bis etwa 1000 K. In diesem Bereich sind die Rotationen praktisch voll wirksam,

die Oszillationen aber noch nicht angeregt. Erst für sehr hohe Temperaturen um 2000 K bis 2500 K sind auch die Oszillationen wirksam. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim dreidimensionalen Kohlendioxid. Die Beziehung (14) ist allgemein gut erfüllt.

1.1.8. Isotherme und adiabatische Prozesse bei idealen Gasen

Ein Kilomol Sauerstoff befinde sich im Normzustand $T_0 = 273{,}2$ K, $p_0 = 101{,}3$ kPa. Es werde auf $p = 10{,}13$ kPa entspannt, und zwar einmal in einem isothermen Prozeß, bei dem seine Temperatur $T = T_0$ konstant bleibt, das andere Mal in einem adiabatischen Prozeß, bei dem kein Wärmeaustausch mit der Umgebung zugelassen wird. Bestimmen Sie allgemein für einen isothermen und für einen adiabatischen Prozeß die Zustandsfunktion

$$p = p(V) \tag{1}$$

und die Verknüpfung mit der Temperatur. Wie verändern sich die Zustandsgrößen im vorliegenden speziellen Fall? Sauerstoff ist dabei als ideales Gas zu behandeln.

Lösung:

1. Isothermer Prozeß

Nach der allgemeinen Gasgleichung schreiben wir

$$p = \frac{p_0 V_0}{V} = \frac{nRT_0}{V}. \tag{2}$$

Die nach (2) sich ergebenden Kurven im **p,V-Diagramm** heißen **Isothermen** (s. Bild 1.1.2).

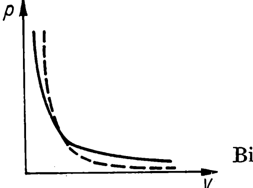


Bild 1.1.2. Isotherme (——) und Adiabate (— — — —)

2. Adiabatischer Prozeß

Nach dem ersten Hauptsatz besteht für adiabatische Prozesse $\delta Q = 0$ die Differentialgleichung

$$\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = 0. \tag{3}$$

Auf Grund des Gleichverteilungssatzes (1.1.7./6) gilt, bezogen auf ein Kilomol,

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T. \tag{4}$$

Andererseits besteht für das ideale Gas nach der allgemeinen Gasgleichung (1.1.7./1) die Beziehung

$$\mathrm{d}(pV) = R\,\mathrm{d}T,$$

auf Grund derer man

$$\mathrm{d}T = \frac{1}{R}\,(p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p) \tag{5}$$

setzen kann. Ferner ist nach (1.1.7./14)

$$C_p - C_V = R. \tag{6}$$

Damit folgt aus der Differentialgleichung (3) der Adiabaten

$$\frac{C_V}{C_p - C_V} (p \, \mathrm{d}V + V \, \mathrm{d}p) + p \, \mathrm{d}V = 0$$

bzw.

$$\frac{dp}{p} = -\varkappa \frac{dV}{V}. \tag{7}$$

Darin bedeutet

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_V}. \tag{8}$$

In der Differentialgleichung (7) sind die Variablen getrennt, und man erhält als Lösung

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\varkappa \ln \frac{V}{V_0} = \ln \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varkappa} \quad \text{bzw.} \quad pV^{\varkappa} = p_0 V_0^{\varkappa}. \tag{9}$$

Da $\varkappa > 1$ ist, verläuft im p, V-Diagramm die **Adiabate**

$$p = \frac{C_1}{V} \quad (C_1 \text{ Konstante}) \tag{9a}$$

steiler als die Isotherme nach (2) (vgl. Bild 1.1.2). Durch Hinzuziehung der allgemeinen Gasgleichung ergeben sich zwischen p und T bzw. V und T die Beziehungen

$$T^{\varkappa} p^{1-\varkappa} = T_0^{\varkappa} p_0^{1-\varkappa} = C_2, \qquad T V^{\varkappa-1} = T V_0^{\varkappa-1} = C_3 \tag{10}$$

(C_2, C_3 Konstanten).

Im vorliegenden speziellen Fall vergrößert sich durch den isothermen Prozeß nach (2) das Gasvolumen auf

$$V = \frac{p_0 V_0}{P} = \frac{101{,}3}{10{,}13} \cdot 22{,}4 \text{ m}^3 = 224 \text{ m}^3.$$

Für den adiabatischen Prozeß erhält man nach (9)

$$V = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} V_0 = \left(\frac{101{,}3}{10{,}13}\right)^{\frac{5}{7}} 22{,}4 \text{ m}^3 = 116 \text{ m}^3.$$

Die Temperaturen errechnen sich nach (10):

$$T = T_0 \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} = 273{,}2 \cdot 10^{-\frac{2}{7}} \text{ K} = 141{,}5 \text{ K}.$$

1.1.9. Carnotscher Kreisprozeß

Wärmekraftmaschinen wandeln Wärme in mechanische Arbeit um. In einem ideallaufenden Viertaktmotor wird das Arbeitsmedium zunächst isotherm, danach adiabatisch komprimiert. Der anschließende Entspannungsprozeß verläuft ebenfalls zunächst isotherm, danach adiabatisch. Er führt das Arbeitsmedium in den Ausgangszustand *1* zurück, so daß insgesamt ein Kreisprozeß durchlaufen wird (vgl. Bild 1.1.3). Im folgenden wird als Arbeitsmedium ideales Gas vorausgesetzt.

Bestimmen Sie allgemein die bei den einzelnen Arbeitstakten umgesetzten Energien. Welche Leistung und welcher Wirkungsgrad lassen sich maximal erzielen, wenn das Zylindervolumen $V_Z = 9000\ \mathrm{cm}^3$ beträgt, die Temperatur in der Brennkammer $T_0 = 1800\ \mathrm{K}$, die Temperatur des Auspuffgases $T_1 = 650\ \mathrm{K}$? Wie groß ist das Volumen des Verdichterraumes V_c zu wählen, wenn der Verbrennungshöchstdruck $p_c = 10\ \mathrm{MPa}$ beträgt? Als Arbeitsmedium werde Luft mit einem Zusatz gasförmiger Verbrennungsprodukte vorausgesetzt ($\varkappa = 1{,}40$). Die Anzahl der Umläufe betrage $1500\ \mathrm{min}^{-1}$.

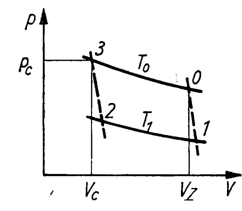


Bild 1.1.3. Carnotscher Kreisprozeß im p, V-Diagramm

Lösung:

Bei den isothermen Vorgängen bleibt die innere Energie unverändert. Nach dem ersten Hauptsatz gilt daher

$$(p\,\mathrm{d}V)_T = (\delta Q)_T. \tag{1}$$

Die mechanische Energie wird aus der zugeführten thermischen Energie gedeckt. Dagegen sind die adiabatischen Vorgänge durch $\delta Q = 0$, d. h.

$$(p\,\mathrm{d}V)_{\delta Q=0} = (-\mathrm{d}U)_{\delta Q=0}, \tag{2}$$

gekennzeichnet. Bei ihnen ergibt sich die mechanische Energie aus der umgesetzten inneren Energie.

Bei der isothermen Komprimierung *1—2* wird dem Gas bei der Temperatur T_1 mechanische Arbeit W_1 von außen zugeführt; $(p\,\mathrm{d}V)_T$ ist negativ. Das Gas gibt an seine Umgebung die Energie Q_{12} als Wärme ab. Für die umgesetzten Energien erhält man

$$Q_{12} = W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V. \tag{3}$$

Auf Grund der Gasgleichung $pV = nRT$ kann man

$$Q_{12} = W_{12} = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{4}$$

schreiben.

Der anschließende adiabatische Komprimierungsprozeß führt dem Gas mechanische Energie zu ($W_{23} < 0$), ein Wärmeaustausch mit der Umgebung wird jedoch verhindert, so daß nach (2) die innere Energie ansteigt:

$$W_{23} = \int_{V_2}^{V_3} p\,\mathrm{d}V = -(U_3 - U_2) = -n\,\frac{f}{2}\,R(T_0 - T_1). \tag{5}$$

Für die isotherme Entspannung ergibt sich analog (4)

$$Q_{30} = W_{30} = nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_3}, \tag{6}$$

für die adiabatische Entspanung analog (5)

$$W_{01} = n \frac{f}{2} R(T_0 - T_1) = -W_{23}. \tag{7}$$

Zwischen den Volumina läßt sich eine einfache Beziehung ableiten. Nach (2) gilt

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{T}\right)_{\delta Q=0} = \left(\frac{p\,\mathrm{d}V}{T}\right)_{\delta Q=0} = \left(nR\,\frac{\mathrm{d}V}{V}\right)_{\delta Q=0}, \tag{8}$$

woraus

$$\int\limits_{U_1}^{U_2} \frac{\mathrm{d}U}{T} = nR \int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = nR \ln \frac{V_3}{V_2}, \tag{9}$$

$$\int\limits_{U_0}^{U_1} \frac{\mathrm{d}U}{T} = nR \int\limits_{V_0}^{V_1} \frac{\mathrm{d}V}{V} = nR \ln \frac{V_1}{V_0} \tag{10}$$

folgt. Andererseits ist

$$\mathrm{d}U = n \frac{f}{2} R\,\mathrm{d}T, \tag{11}$$

so daß man

$$\int\limits_{U_1}^{U_2} \frac{\mathrm{d}U}{T} = n \frac{f}{2} R \ln \frac{T_0}{T_1}, \qquad \int\limits_{U_0}^{U_1} \frac{\mathrm{d}U}{T} = n \frac{f}{2} R \ln \frac{T_1}{T_0} \tag{12}$$

erhält. Durch Vergleich mit (9) und (10) ergibt sich

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_0}{V_3}. \tag{13}$$

Anstelle (6) kann man daher

$$Q_{30} = W_{30} = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{6a}$$

schreiben. Während der isothermen Entspannung wird dem System durch das Antriebsmittel die thermische Energie

$$Q = Q_{30} = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{14}$$

zugeführt. Die bei der isothermen Komprimierung als Wärme frei werdende Energie Q_{12} geht für den Prozeß nutzlos an die Umgebung. Das System setzt die Wärmeenergie Q in die nutzbare mechanische Energie

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{30} + W_{01} = nR(T_0 - T_1) \ln \frac{V_1}{V_2} \tag{15}$$

um. Sie ergibt sich im p, V-Diagramm aus der Fläche $\oint p\,\mathrm{d}V$ nach Bild 1.1.3.
Für den Wirkungsgrad erhält man

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}. \tag{16}$$

Im vorliegenden Fall folgt

$$\eta = \frac{1800 - 650}{1800} = 0{,}639. \tag{17}$$

Infolge unvermeidlicher Verluste durch Reibung und durch Ableitung sowie durch Abweichen von den idealen Verhältnissen werden praktisch nur Werte um 0,35 erreicht.
Das Volumen $V_c = V_3$ des Verdichterraumes und der Verbrennungshöchstdruck $p_c = p_3$ ergeben sich aus (1.1.8./10) in Verbindung mit (13). Man erhält

$$\frac{p_c}{p_2} = \frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{V_2}{V_c}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{V_Z}{V_0}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}}. \tag{18}$$

Aus der Verknüpfung zwischen dem Volumen und der Temperatur folgt

$$V_0 = V_Z \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{\frac{1}{1-\varkappa}} = 9000\ \text{cm}^3 \left(\frac{1800}{650}\right)^{-2,5} = 705\ \text{cm}^3.$$

Setzt man p_1 gleich dem normalen Luftdruck 0,1 MPa, so ergibt sich weiter

$$p_0 = 0{,}1 \cdot 10^6 \left(\frac{1800}{650}\right)^{3,5} \text{Pa} = 3{,}53\ \text{MPa}.$$

Wegen $p_c V_c = p_0 V_0$ folgt daraus

$$V_c = \frac{p_0 V_0}{p_c} = \frac{3{,}53}{10}\ 705\ \text{cm}^3 = 249\ \text{cm}^3.$$

Damit kann auch die Arbeit je Umlauf berechnet werden. Nach (15) ist, wenn man die Gasgleichung sowie (13) berücksichtigt,

$$W = nR(T_0 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_c V_c}{T_0} (T_0 - T_1) \ln \frac{V_0}{V_c}, \tag{19}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$W = \frac{10 \cdot 10^6 \cdot 249 \cdot 10^{-6}}{1800} (1800 - 650) \cdot 2{,}30 \cdot \lg \frac{705}{249}\ \text{J} = 1{,}65\ \text{kJ}.$$

Je Sekunde erfolgen 25 Umläufe. Die Leistung beträgt somit

$$\dot{W} = 25 \cdot 1{,}65\ \text{kW} = 41{,}25\ \text{kW}.$$

1.1.10. Wärmepumpe

Zur Versorgung eines großen Komplexes mit thermischer Energie wird eine Wärmepumpe mit der Leistung $\dot{W} = 10$ MW projektiert. Es soll die Temperatur 373 K aufrecht erhalten werden. Die Wärmeenergie wird einem Wärmespeicher entnommen, der mit Hilfe der Sonnenenergie auf 333 K gehalten wird (vgl. 1.1.4.).
Berechnen Sie die hierfür erforderliche mechanische Leistung. Wie groß ist der Wirkungsgrad der Wärmepumpe?

Lösung:

Bei der Wärmepumpe verläuft der Kreisprozeß im p, V-Diagramm im mathematischen Drehsinn, d. h. dem des Verbrennungsmotors entgegengerichtet.

Legt man Bild 1.1.3 zugrunde, so nimmt nach (1.1.9./7) während des adiabatischen Komprimierungsprozesses *1—0* das System mechanische Energie auf, um die sich seine innere Energie erhöht:

$$-(U_0 - U_1) = W_{10} = n \frac{f}{2} R(T_1 - T_0) < 0. \tag{1}$$

Während des anschließenden isothermen Komprimierungsprozesses *0—3* gibt das System für die aufgenommene mechanische Energie thermische Energie ab:

$$Q_{03} = W_{03} = -nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_3}. \tag{2}$$

Sie wird dem Verbaucher zugeführt.
Während der adiabatischen Entspannung *3—2* gibt das System mechanische Energie ab und verringert dabei seine innere Energie. Nach (1.1.7./5) erhält man

$$W_{32} = -(U_2 - U_3) = U_0 - U_1 = -n \frac{f}{2} R(T_1 - T_0). \tag{3}$$

Der abschließende isotherme Entspannungsprozeß *2—1* führt der Umgebung mechanische Energie zu. Die hierfür erforderliche thermische Energie wird dem Wärmespeicher entnommen. Nach (1.1.9./4) folgt

$$W_{21} = Q_{21} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT_1 \ln \frac{V_0}{V_3}. \tag{4}$$

Der Wärmepumpe ist somit mechanische Energie zugeführt worden:

$$W = W_{10} + W_{03} + W_{32} + W_{21} = nR(T_1 - T_0) \ln \frac{V_0}{V_3}. \tag{5}$$

Sie gibt dafür nutzbare Wärme ab:

$$Q = Q_{03} = -nRT_0 \ln \frac{V_0}{V_3}. \tag{6}$$

Als Verhältnis zwischen der nutzbaren thermischen Energie und der aufgenommenen mechanischen Energie folgt

$$\eta_{\mathrm{WP}} = \frac{|Q|}{|W|} = \frac{T_0}{T_0 - T_1}. \tag{7}$$

Diese Größe, in der Praxis als Leistungsziffer bezeichnet, gibt das Verhältnis zwischen der nutzbaren thermischen Energie und der aufgewandten mechanischen Energie an, hat also die Bedeutung eines Wirkungsgrades. Im vorliegenden Fall erhält man

$$\eta_{\mathrm{WP}} = \frac{373}{40} = 9{,}3.$$

Um bei der Zuführung von Wärme eine Leistung von 10 MW aufrechtzuerhalten, ist somit nur eine mechanische Leistung von 1,1 MW aufzubringen.
Aus dem Vergleich mit (1.1.9./16) folgt

$$\eta\eta_{\mathrm{WP}} = 1, \quad \text{d. h.} \quad \eta_{\mathrm{WP}} = \frac{1}{\eta}.$$



Aufgaben

A 1.1.1. Benzin hat den Brennwert 46,0 MJ kg^{-1}. Bei der Verbrennung entstehen je kg Benzin 1,1 kg Wasser. Berechnen Sie den Heizwert des Benzins.

A 1.1.2. Methan hat den Brennwert 890 MJ $kmol^{-1}$. Bei der Verbrennung entstehen je Kilomol Methan 2 kmol Wasser. Berechnen Sie den Brennwert und den Heizwert des Methans je Kilogramm ($W = 16$ kg $kmol^{-1}$).

A 1.1.3. Ein Wohnraum werde durch 100 m^2 Fläche abgegrenzt. Der Wärmedurchgangskoeffizient betrage im Mittel 10 kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}. Welche Masse ist für die Heizung aufzubringen, wenn eine Temperaturdifferenz von 20 K zwischen der Raum- und der Außentemperatur besteht und mit einem Heizwert von 32 MJ kg^{-1} gerechnet wird?

A 1.1.4. Berechnen Sie aus der Massendifferenz zwischen einem α-Teilchen ($m_\alpha = 6{,}644\,73 \times 10^{-27}$ kg) und seinen Bestandteilen (2 Protonen $m_p = 1{,}672\,65 \cdot 10^{-27}$ kg, 2 Neutronen $m_n = 1{,}674\,95 \cdot 10^{-27}$ kg) die Bindungsenergie eines α-Teilchens.

A 1.1.5. Berechnen Sie aus dem Massendefekt die Bindungsenergie eines Deuteriumkernes ($m_d = 3{,}343\,64 \cdot 10^{-27}$ kg) und vergleichen Sie diese mit der des α-Teilchens.

A 1.1.6. **Paarvernichtung.** Beim Zusammentreffen eines Protons mit einem Elektron wird deren Masse vollständig zerstrahlt und in eine γ-Strahlung umgewandelt. Berechnen Sie die Energie dieser Strahlung sowie die Energie je Kilogramm Brennstoff.

A 1.1.7. Die Kernfusion von Deuterium und Tritium zu Helium vollzieht sich nach der Reaktion

$$^3_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n.$$

Berechnen Sie aus dem Massendefekt die frei werdende Energie ($m_T = 5{,}008\,35 \times 10^{-27}$ kg). Wie groß ist diese je Kilogramm Kernbrennstoff?

A 1.1.8. Berechnen Sie aus den Bindungsenergien des ^4_2He- und des ^2_1H-Kernes in Verbindung mit der Kernreaktion nach A 1.1.7. die Bindungsenergie des Tritiumkernes.

A 1.1.9. Zur Ionisation des Wasserstoffatoms ist eine Spannung von 13,6 V erforderlich. Berechnen Sie die Massendifferenz der ionisierten Teilchen gegenüber den neutralen Atomen. Wie groß ist das Verhältnis zur Gesamtmasse?

A 1.1.10. Der tägliche **Energiebedarf** eines Menschen wird mit 40 kWh angesetzt, von denen 3 kWh in Form von Nahrung aufgenommen werden. Wie groß ist die Fläche an der Erdoberfläche, auf der die erforderliche Energie eingestrahlt wird, wenn, über 24 Stunden gemittelt, mit der Strahlungsdichte 170 W m^{-2} gerechnet wird?

A 1.1.11. **Solarzellen** auf Halbleiterbasis ermöglichen eine direkte Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie. Welche Strahlungsfläche ist bei 40% Strahlungsverlust durch Reflexion und einem Wirkungsgrad 0,14 erforderlich, wenn die Strahlungsdichte 1,3 kW m^{-2} beträgt und eine Leistung von 1 mW erreicht werden soll?

A 1.1.12. Wie groß ist die Leistung eines Wasserkraftwerkes mit dem Durchlauf $\dot{V} = 1000$ m^3 s^{-1}, in dem das Wasser mit einer Geschwindigkeit von 10 m s^{-1} zu Tal strömt, wenn der Wirkungsgrad 0,8 beträgt?

A 1.1.13. Im **Gezeitenkraftwerk** an der Rancemündung fließt das Wasser aus einem Becken von 20 km^2 Fläche während eines Tages zweimal ein und aus, wobei im Jahresmittel eine Leistung von 90 MW erreicht wird. Welcher mittlere Höhenunterschied ergibt sich daraus? Der Wirkungsgrad sei 0,8.

A 1.1.14. Die Elbe hat ein mittleres Gefälle von 20 cm je Kilometer und einen mittleren

Durchfluß von 570 m^3 je Sekunde. Welche elektrische Leistung läßt sich damit bei einem Wirkungsgrad 0,8 über eine Strecke von 500 km erzielen?

A 1.1.15. In Mitteleuropa liegt in Bodennähe eine Windgeschwindigkeit über 5 m s^{-1} während 1000 bis 5000 h a^{-1} vor. Berechnen Sie unter der Annahme einer mittleren Windgeschwindigkeit von 8 m s^{-1} den jährlichen Energiegewinn einer Anlage mit 10 m Windraddurchmesser für die angegebenen Grenzen.

A 1.1.16. In großen Höhen treten konstante Windgeschwindigkeiten von 20 m s^{-1} auf. Welche Leistung erreicht unter diesen Bedingungen eine Windradanlage mit 30 m Windraddurchmesser?

A 1.1.17. Ein zehntel Kilomol Argon wird von 2 m^3 auf 1 m^3 komprimiert. Die Anfangstemperatur betrage 500 K. Berechnen Sie Druck und Temperatur nach Ablauf a) des isothermen, b) des adiabatischen Prozesses.

A 1.1.18. Wie verändert sich die innere Energie a) des Argons, b) des Wasserstoffs zwischen 300 und 350 K, bezogen auf ein Kilomol?

A 1.1.19. 10 g Wasserstoff werden bei konstantem Druck von 350 auf 400 K erwärmt. Welche Energie ist dafür erforderlich?

A 1.1.20. **Dulong-Petitsches Gesetz.** Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität eines festen Körpers aus einatomigem Material. Welche Werte ergeben sich für Eisen ($A_r = 55{,}65$), Aluminium ($A_r = 28{,}98$), Beryllium ($A_r = 9{,}01$)?

A 1.1.21. Bei der Ausbreitung von Schallwellen in Gasen gehen die periodischen Veränderungen des Druckes so schnell vor sich, daß in erster Näherung kein Energieausgleich stattfindet. Es handelt sich um einen adiabatischen Vorgang. Stellen Sie auf Grund dessen die Formel zur Bestimmung des adiabatischen Koeffizienten aus der Schallgeschwindigkeit auf. Dabei sind die Beziehungen

$$c = \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{\varrho}}, \qquad \frac{1}{E} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

(c Schallgeschwindigkeit, E Elastizitätsmodul, ϱ Dichte) zu benutzen.

A 1.1.22. Berechnen Sie die Schallgeschwindigkeit in Luft bei $-50\,°C$ und $+50\,°C$. Für $\varkappa$ ist der theoretische Wert für das starre Molekül einzusetzen, $M_r = 29{,}0$.

A 1.1.23. Auf welchen Druck muß Luft von 1500 kPa adiabatisch entspannt werden, um eine Abkühlung von 320 auf 160 K zu erreichen?

A 1.1.24. Berechnen Sie die Leistung eines Motors mit dem Verdichterraum 1500 cm^3 und dem Zylindervolumen 24000 cm^3, wenn die Entzündungstemperatur 1900 K, die Temperatur des Auspuffgases 700 K beträgt. Der Verbrennungshöchstdruck beträgt 8,5 MPa, die Umdrehungszahl 1800 min^{-1}. Wie groß ist der Wirkungsgrad? Es sind reversible CARNOTsche Kreisprozesse mit $\varkappa = 1{,}4$ vorauszusetzen.

A 1.1.25. Definieren Sie den Wirkungsgrad der **Kältemaschine** aus der abgeführten Wärmeenergie und der aufzuwendenden mechanischen Arbeit. Wie groß ist diese, wenn bei 50 °C Außentemperatur das Kühlgut die Temperatur $-20\,°C$ haben soll? Welche mechanische Energie ist aufzuwenden, wenn dem Kühlraum je Sekunde 70 J entzogen werden?

A 1.1.26. Berechnen Sie Leistung und Wirkungsgrad für einen idealen Verbrennungsmotor, wenn das Volumen des Verdichterraumes 500 cm^3, das des Zylinders 8000 cm^3 beträgt. Die Temperatur in der Brennkammer betrage 1800 K, die der Auspuffgase 650 K. Der Verbrennungshöchstdruck beträgt 8 MPa, die Drehzahl 1200 min^{-1}, $\varkappa = 1{,}4$.

A 1.1.27. Eine Wärmepumpe habe die Leistung 1 MW. Es werde die Temperatur 100 °C aufrechterhalten. Die Außentemperatur sei 0 °C. Berechnen Sie den Wirkungsgrad und die aufzuwendende mechanische Leistung.

A 1.1.28. Ein polytroper Vorgang verläuft nach dem Gesetz $pV^n = p_0 V_0^n$. Leiten Sie die Gesetze über die Abhängigkeit von T und p ab.

A 1.1.29. 4 l Luft von 800 kPa und 350 K werden polytrop auf 200 kPa entspannt. Wie groß ist n, wenn nach der Entspannung 250 K gemessen werden?

A 1.1.30. Zur Spaltung des Kernes ist eine gestreckte, eingeschnürte Kernform erforderlich, die bei Uran erst durch Aufnahme des thermischen Neutrons erreicht wird. Kernspaltung kann nur eintreten, wenn die frei werdende Energie W größer ist als die Energie zur Überwindung der Potentialschwelle. Stellen Sie auf Grund dessen eine Bedingung für die Kernspaltung auf und berechnen Sie die Länge r des Uranatoms unter der Annahme einer Spaltung in $^{144}_{56}$Ba und $^{92}_{36}$Kr, wenn 217 MeV frei werdender Energie vorausgesetzt werden. Die Potentialschwelle ergibt sich aus den elektrischen Anziehungskräften der Zerfallsstücke.

1.2. Umwandlung von Wärme in Arbeit nach dem zweiten Hauptsatz

E Einführung

Die Aussage des ersten Hauptsatzes für thermodynamische Prozesse

Der erste Hauptsatz bilanziert die bei einem Prozeß ausgetauschten Energien. Über die Zwangsläufigkeit der Richtung und der Art, in der ein Prozeß ablaufen kann, enthält der erste Hauptsatz keine Aussage.

Beispiele:

1. Bei mechanischer Arbeit treten stets Reibungsverluste auf, wodurch ein Teil der mechanischen Energie in Wärme umgewandelt, eine Bewegung gebremst wird. Durch den ersten Hauptsatz wird die aus dem Verlust von mechanischer Energie gewonnene thermische Energie bestimmt. Dagegen enthält der erste Hauptsatz keine Aussage über die Zwangsläufigkeit dieses Prozesses. Der umgekehrte Effekt der Beschleunigung des Bewegungsablaufs durch die unmittelbare Umwandlung von Wärme in Arbeit, d. h. durch Abkühlung, tritt als realer Prozeß nicht auf. Dieser Effekt würde den ersten Hauptsatz nicht verletzen.
2. Zwischen Körpern unterschiedlicher Temperatur findet als realer Prozeß Temperaturausgleich statt. Auch bei diesem Effekt ist der gegenseitige Prozeß, der dem ersten Hauptsatz nicht entgegen steht, nicht zu beobachten. Das gleiche gilt für den Ausgleich unterschiedlicher Konzentrationen in einer Lösung.
3. Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird durch die Reaktionspartner und die Reaktionsbedingungen festgelegt. Aus dem ersten Hauptsatz können dafür nur Aussagen in Verbindung mit dem Energieumsatz abgeleitet werden, nicht aber über die Richtung und die Art der Vorgänge.

Reversible und irreversible Prozesse

Ein Vorgang, der rückgängig gemacht werden kann, ohne daß an den beteiligten Körpern dauerhafte Zustandsänderungen auftreten, heißt umkehrbar oder reversibel. Die Energiebilanz nach Rückkehr in den Ausgangszustand ergibt den Wert Null.
Reversible Prozesse verlaufen gleichberechtigt in der einen oder anderen Richtung und sind in jedem Zustandspunkt umkehrbar (vgl. Bild 1.2.1).
Mechanische und elektrische Schwingungen **ohne Reibungsverluste** sind reversibel. Ebenso stellt die Entspannung oder Komprimierung eines Gases einen reversiblen Prozeß dar, wenn der äußere Druck mit dem Gasdruck ständig im Gleichgewicht steht. Ein beliebig kleiner (differentieller) Unterschied zwischen den wirkenden

Kräften läßt den Prozeß in der einen oder anderen Richtung vor sich gehen, wobei auch der Ausgangszustand wieder hergestellt werden kann. Der Prozeß vollzieht sich **unendlich langsam** und durchläuft dabei eine Folge von **Gleichgewichtszuständen.**

Reale Prozesse sind stets irreversibel (nicht umkehrbar), da sich für das betrachtete System infolge Reibung, Wärmeableitung und Wärmeausgleich Energieverluste und damit dauerhafte Zustandsänderungen nicht vermeiden lassen. Reversible Prozesse stellen daher Idealisierungen bzw. Grenzfälle dar, bei denen die irreversiblen Anteile vernachlässigt werden können. Beispiele für reversible Prozesse sind der CARNOTsche Kreisprozeß nach **1.1.9.** beim Verbrennungsmotor und nach **1.1.10.** bei der Wärmepumpe. Reale Prozesse verlaufen im Vergleich dazu energetisch ungünstiger.

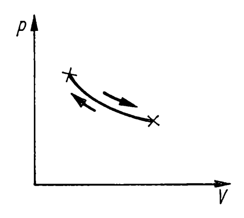


Bild 1.2.1. Reversibler Prozeß

Entropie

Aussagen über die Zwangsläufigkeit thermodynamischer Prozesse erfordern die Einführung einer Zustandsgröße, aus der ein Maß für die Irreversibilität von Zustandsänderungen abgeleitet werden kann. Für den Grenzfall reversibler Prozesse innerhalb des thermodynamischen Systems muß diese Zustandsgröße konstant sein.

Ein Hinweis zur Definition einer solchen Zustandsgröße ist bereits in der Formulierung des ersten Hauptsatzes nach (1.1./5a) enthalten. Danach gilt für reversible Zustandsänderungen

$$\delta Q_{\text{rev}} = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V. \tag{1}$$

Darin gibt δQ_{rev} die in einem reversiblen Vorgang des betrachteten Systems zugeführte thermische Energie an. Im System laufen dabei keine irreversiblen Prozesse ab.

Für ein Kilomol des **idealen Gases** folgt nach (1)

$$\delta Q_{\text{rev}} = \mathrm{d}U + \frac{RT}{V}\,\mathrm{d}V. \tag{2}$$

Wie hieraus zu entnehmen ist, gilt im allgemeinen

$$\frac{\delta^2 Q_{\text{rev}}}{\partial T\,\partial V} \neq \frac{\delta^2 Q_{\text{rev}}}{\partial V\,\partial T},$$

d. h., δQ_{rev} stellt kein totales Differential dar.

Nach Division durch T ergibt sich dagegen für das ideale Gas

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_V\,\mathrm{d}T}{T} + \frac{R\,\mathrm{d}V}{V}. \tag{3a}$$

Diese Größe läßt sich im Gegensatz zu δQ_{rev} integrieren:

$$\int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}. \tag{3b}$$

Allgemein stellt

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} \tag{3}$$

auch bei realen Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern ein totales Differential dar. Die zugeordnete thermodynamische Funktion

$$\boxed{S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int \frac{\mathrm{d}U}{T} + \int \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V} \tag{4}$$

wird als **Entropie** bezeichnet.
Die Entropie S ist ebenso wie die innere Energie U und die Enthalpie H eine **Zustandsgröße**, d. h., sie kann aus meßbaren Werten eindeutig bestimmt werden. Wie die innere Energie und die Enthalpie ist die Entropie zunächst bis auf eine additive Konstante festgelegt. Die Entropie hat die Maßeinheit J K^{-1}.
Mit Hilfe der Entropie kann man für reversible Prozesse den ersten Hauptsatz in der Form

$$\boxed{T\,\mathrm{d}S = \delta Q_{\text{rev}} = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V} \tag{5}$$

schreiben.
Für die molaren Wärmekapazitäten erhält man

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{6}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \tag{7}$$

Thermodynamische Potentiale

Der Druck p und das Volumen V sind mechanische Größen. Mit der Entropie S ist neben der Temperatur T eine zweite thermodynamische Größe zur Beschreibung des thermodynamischen Systems eingeführt worden. Wie die Gasgleichung $pV = nRT$ zeigt, sind die eingeführten Größen nicht unabhängig voneinander.
Nach dem ersten Hauptsatz verändert sich die **innere Energie** U gemäß

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V. \tag{8}$$

Als unabhängige Variable der inneren Energie treten die Entropie S als thermodynamische und das Volumen V als mechanische Größe auf:

$$\boxed{U = U(S, V)}\,. \tag{8a}$$

Die ihnen konjugierten Größen T und p ergeben sich aus den partiellen Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \tag{8b}$$

Für die Auswahl einer thermodynamischen und einer mechanischen Größe unter zwei Variablenpaaren bestehen vier Möglichkeiten:

$$S,\ V;\ S,\ p;\ T,\ V;\ T,\ p.$$

Nach (1.1./10) und dem ersten Hauptsatz in der Form (8) ist

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p. \tag{9}$$

Die Enthalpie stellt somit eine thermodynamische Funktion

$$\boxed{H = H(S, p)} \tag{9a}$$

dar. Die konjugierten Variablen folgen aus den partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V. \tag{9b}$$

Als thermodynamische Funktion der Variablen T und V ist die **freie Energie**

$$\boxed{F = F(T, V) = U - TS} \tag{10a}$$

definiert. Nach dem ersten Hauptsatz folgt

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V. \tag{10}$$

Für die partiellen Ableitungen ergibt sich

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p. \tag{10b}$$

Die **freie Enthalpie** G als Funktion der unabhängigen Variablen T und p ist gemäß

$$\boxed{G = G(T, p) = H - TS = F + pV} \tag{11a}$$

definiert. Für das Differential erhält man mittels (9)

$$\mathrm{d}G = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p, \tag{11}$$

woraus

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{11b}$$

folgt.

Wegen ihrer Eigenschaft, daß aus ihnen durch partielle Ableitung die konjugierten Variablen folgen, heißen die Funktionen $U(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$, $G(T, p)$ thermodynamische Potentiale. In der Literatur wird diese Bezeichnung vielfach nur für die freie Energie F und die freie Enthalpie G verwendet.

Zweiter Hauptsatz

Zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Temperatur fließt thermische Energie vom wärmeren Körper mit der Temperatur T_1 zum kälteren Körper mit der Temperatur T_2. Ist das System aus den beiden Körpern gegen seine Umgebung isoliert, so ist die vom wärmeren Körper abgegebene thermische Energie $-\delta Q_1$ dem Betrag nach gleich

ër vom kälteren Körper aufgenommenen Energie δQ_2:

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0. \tag{12a}$$

)agegen gilt für die Entropien wegen $T_1 > T_2$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0, \quad \text{d. h.} \quad \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 > 0. \tag{12b}$$

)iese Beziehung hat allgemeine Gültigkeit und kennzeichnet den zweiten Hauptsatz
Ir wird als physikalisches Axiom formuliert: Bei realen Prozessen nimmt die Entropi
ines abgeschlossenen Systems stets zu. Sie kann bei **abgeschlossenen Systemer**
iemals abnehmen:

$$\boxed{\sum \mathrm{d}S \geqq 0}. \tag{12}$$

Jur als idealer Grenzfall eines **reversiblen** Prozesses kann in einem abgeschlossener
ystem $\sum \mathrm{d}S = 0$ angenommen werden. Bei allen realen Prozessen, bei dener
leibung, Vermischung, Wärmeaustausch oder chemische Reaktionen auftreten
immt die Entropie des abgeschlossenen Systems zu.

Beispiel 1.2.1. **Entropie bei Wärmeausgleich**

1 l Wasser von 15 °C und 2 l Wasser von 45 °C werden gemischt. Für die Ausgleichstemperatur T errechnet man nach dem ersten Hauptsatz

$$2mc(45\,°\mathrm{C} - T) = mc(T - 15\,°\mathrm{C}), \quad \text{d. h.} \quad T = 35\,°\mathrm{C}.$$

Das Wasser von 15 °C erhöht beim Erwärmen seine Entropie um

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = mc \int_{273+15}^{273+35} \frac{\mathrm{d}T}{T} = mc[\ln T]_{288}^{308}.$$

Dagegen verringert das Wasser von 45 °C seine Entropie:

$$\Delta S_2 = -2mc \ln \frac{318}{308}.$$

Setzt man $m = 1$ kg, $c = 4{,}2$ kJ kg^{-1} K^{-1} ein, so folgt

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2{,}30 \cdot 4{,}2 \cdot \left(\lg \frac{308}{288} - 2 \lg \frac{318}{308}\right) \mathrm{kJ\,K^{-1}} = 0{,}0136\,\mathrm{kJ\,K^{-1}}.$$

Der Zustand nach dem Wärmeausgleich ist durch eine vergrößerte Entropie gekennzeichnet. Der Prozeß ist irreversibel.

Beispiel 1.2.2. **Carnotscher Kreisprozeß**

Beim CARNOTschen Kreisprozeß nach 1.1.9. liefern nur die isothermen Vorgänge Beiträge zur Entropieänderung. Bezeichnet man die während des isothermen Vorganges bei der oberen Temperatur T_0 dem Arbeitsmedium zufließende Wärmeenergie mit Q_0, die während des isothermen Vorganges bei der unteren Temperatur T_1 entzogene Wärmeenergie mit $Q_1 < 0$, so folgt nach dem zweiten Hauptsatz im Idealfall reversibler Vorgänge

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = 0. \tag{13}$$

Nach 1.1.9. wird die mechanische Energie $W = Q_0 + Q_1$ genutzt. Für den Wirkungsgrad folgt daraus

$$\eta_{\text{rev}} = 1 + \left(\frac{Q_1}{Q_0}\right)_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_0}. \tag{14}$$

Bei irreversiblen Prozessen ist nach dem zweiten Hauptsatz

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} > 0. \tag{15}$$

Daraus erhält man

$$\eta_{\text{irr}} = 1 + \left(\frac{Q_1}{Q_0}\right)_{\text{irr}} < 1 - \frac{T_1}{T_0} = \eta_{\text{rev}}. \tag{16}$$

Eine Maschine, die Energie aus dem Nichts erzeugt, heißt **Perpetuum mobile erster Art.** Ihre Existenz wird durch den ersten Hauptsatz ausgeschlossen.

Der zweite Hauptsatz verhindert die Existenz einer Maschine, die periodisch mechanische Arbeit allein durch Abkühlung eines Wärmereservoirs gewinnt. Sie heißt **Perpetuum mobile zweiter Art.** An Bedeutung würde sie dem Perpetuum mobile erster Art nicht nachstehen. Ein Perpetuum mobile zweiter Art würde Arbeit $p\,\mathrm{d}V$ auf Kosten der inneren Energie U gewinnen, ohne daß sich am übrigen Zustand des Systems etwas ändern würde. Auch die Entropie bliebe unverändert. Das ist für reale Prozesse nach (12) nicht möglich. Auf Grund dessen folgt: Wärme kann nicht von selbst aus einem niederen zu einem höheren Temperaturniveau übergehen (klassische Form des zweiten Hauptsatzes nach **Clausius**). Äquivalent damit ist das Postulat von **Kelvin**: Es ist unmöglich, fortlaufend Arbeit zu erzeugen durch bloße Abkühlung eines einzelnen Körpers unter die Temperatur des kältesten Teiles seiner Umgebung.

Beispiel 1.2.3. **Über-Carnot-Maschine**

Der nach (14) errechnete Wirkungsgrad des CARNOT-Prozesses bei reversiblen Vorgängen ist der größtmögliche bei einem Kreisprozeß mit den zugrunde gelegten Temperaturen T_0 und T_1. Angenommen, es gäbe einen Kreisprozeß mit dem Wirkungsgrad $\bar{\eta} > \eta_{\text{rev}}$. Mit dieser Über-CARNOT-Maschine würde einem Wärmereservoir die Wärme Q entzogen und daraus der Anteil $\bar{\eta}Q$ in mechanische Arbeit umgewandelt. Der Anteil $(1 - \bar{\eta})\,Q$ ließe sich als Wärme Q_1 einem zweiten Wärmereservoir zuführen, dessen Wärme unter Aufwendung der mechanischen Energie W mit Hilfe einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe bei der Temperatur T_1 wieder dem ersten Reservoir zugeführt werden kann. Die Leistungsziffer der zwischen den Temperaturen T_0 und T_1 arbeitenden Wärmepumpe ist $\frac{1}{\eta_{\text{rev}}}$, worin η_{rev} den Wirkungsgrad der zwischen T_0 und T_1 arbeitenden CARNOT-Maschine angibt. Für die aufzuwendende mechanische Energie W erhält man daher nach 1.1.9.

$$W = \frac{1}{\eta_{\text{rev}}} Q_0 = \frac{\eta_{\text{rev}}}{1 - \eta_{\text{rev}}} Q_1 = \frac{\eta_{\text{rev}}}{1 - \eta_{\text{rev}}} (1 - \bar{\eta})\,Q. \tag{17}$$

Insgesamt wird somit allein durch Abkühlung des Wärmereservoirs die mechanische Energie

$$\left[\bar{\eta} - \frac{\eta_{\text{rev}}}{1 - \eta_{\text{rev}}} (1 - \bar{\eta})\right] Q = \frac{\bar{\eta} - \eta_{\text{rev}}}{1 - \eta_{\text{rev}}} Q \tag{18}$$

gewonnen, ohne daß sonst irgendwelche Veränderungen vor sich gehen. Damit wäre ein Perpetuum mobile zweiter Art entwickelt, dessen Existenz durch den zweiten Hauptsatz ausgeschlossen ist.

Der zweite Hauptsatz für geschlossene und offene Systeme

Die Entropieänderung eines thermodynamischen Systems, das mit seiner Umgebung Energie oder Stoff austauscht, d. h. eines **geschlossenen oder offenen Systems,** ist auf zwei Ursachen zurückzuführen:
Erstens können im System wie bei einem abgeschlossenen System Prozesse ablaufen, z. B. Wärme- oder Konzentrationsausgleich. Der hierdurch bedingte Anteil einer Entropieänderung wird mit $\mathrm{d_i}S$ bezeichnet. Da sich die im offenen oder geschlossenen System ablaufenden inneren Prozesse bezüglich ihrer Irreversibilität nicht von denen des abgeschlossenen Systems unterscheiden, gilt nach dem zweiten Hauptsatz (12)

$$\sum \mathrm{d_i}S \geqq 0. \tag{19a}$$

Zweitens kann durch die Wechselwirkung mit der Umgebung Wärme und damit Entropie zu- oder abfließen. Dieser Vorgang läßt sich in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil zerlegen. Irreversible Vorgänge treten z. B. auf, wenn das System ungleichmäßig erwärmt oder abgekühlt wird. Sie können den im System ablaufenden Vorgängen zugerechnet werden, für die (19a) gilt. Für die Entropieänderung der reversiblen Vorgänge des Wärme- und Entropieaustauschs folgt

$$\mathrm{d_a}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}. \tag{19b}$$

Man erhält damit für die Entropieänderung des offenen oder geschlossenen Systems

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d_i}S + \mathrm{d_a}S \tag{20}$$

mit den Eigenschaften (19a) und (19b) der beiden Summanden. Bezeichnet $\mathrm{d}S$ die Entropieänderung des offenen oder geschlossenen Systems, so gilt danach für alle Prozesse

$$\mathrm{d}S \geqq \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\,\mathrm{d}V}{T}. \tag{21}$$

In Verbindung mit dem ersten Hauptsatz folgt damit

$$T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \geqq \mathrm{d}U \quad (22\mathrm{a}), \qquad -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \geqq \mathrm{d}F, \quad (22\mathrm{b})$$

$$T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p \geqq \mathrm{d}H \quad (22\mathrm{c}), \qquad -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \geqq \mathrm{d}G. \quad (22\mathrm{d})$$

In Analogie zu den isobaren und isothermen Prozessen, bei denen der Druck p bzw. die Temperatur T des thermodynamischen Systems konstant bleibt, werden Prozesse, bei denen sich die Entropie des Systems nicht ändert, als isentrope bzw. isentropische Prozesse bezeichnet. Bei den in 1.1.8. behandelten adiabatischen Prozessen $\delta Q = 0$ bleibt wegen $\mathrm{d}S = (\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V)/T = 0$ die Entropie konstant. Sie sind isentropisch.
Ebenso heißt ein Prozeß isenthalpisch, wenn die Enthalpie konstant bleibt.

Technische Arbeit

Die Ausdehnungsarbeit

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

gibt die mechanische Arbeit eines abgegrenzten Mediums an, wenn dieses sich gegen den äußeren Druck p ausdehnt. Das Volumen wird dabei von V_1 auf V_2 vergrößert. In der Technik arbeiten Maschinen in periodischer Folge und verrichten dabei Arbeit mit Hilfe eines strömenden Arbeitsmediums. Hierfür wird der Begriff der technischen Arbeit eingeführt. Durchströmt ein Medium eine Maschine und vergrößert sich dabei sein Volumen von V_1 auf V_2, während sich gleichzeitig sein Druck von p_1 auf p_2 verändert, so führt es nach außen hin die mechanische Energie

$$\boxed{A = -\int_{p_1}^{p_2} V(p)\,\mathrm{d}p} \tag{23}$$

ab (vgl. 1.2.5.). Diese Größe heißt **technische Arbeit**. Ihr Differential $\mathrm{d}A$ ist nach dem ersten Hauptsatz mit dem der Enthalpie verknüpft:

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) - V\,\mathrm{d}p,$$

d. h.

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}H + \mathrm{d}A. \tag{24}$$

Exergie

Energiebilanzen berücksichtigen weder die Störung des Gleichgewichts mit der Umgebung noch die unterschiedliche Wertigkeit der verschiedenen Energieformen. Während z. B. elektrische Energie vollständig in Wärme umgewandelt werden kann, läßt sich Wärmeenergie mit Hilfe des CARNOTschen Kreisprozesses nur teilweise in mechanische oder elektrische Energie umsetzen. In Konsequenz des zweiten Hauptsatzes führt man die **Exergie** E ein. Sie gibt den Teil der gespeicherten Energie an, der in andere Energieformen übergeführt werden kann. Gleichbedeutend damit ist die Definition der Exergie als technische Arbeitsfähigkeit des Systems, das mit seiner Umgebung nicht im Gleichgewicht steht. Die Exergie einer Größe ist also vom Zustand der Umgebung abhängig. Der nicht umwandlungsfähige Teil der Energie heißt **Anergie** B. Potentielle mechanische Energie kann ebenso wie elektrische durch reversible Prozesse vollständig in andere Energieformen übergeführt werden, z. B. in thermische Energie. Die Exergie der elektrischen Energie W_e ist daher gleich der elektrischen Energie:

$$E_{W_e} = W_e. \tag{25}$$

Das gleiche gilt für die potentielle mechanische Energie W_{pot}:

$$E_{W_{pot}} = W_{pot}. \tag{26}$$

Bei der Übertragung mechanischer Energie über die Grenzen eines Systems ist in der Regel ein Teil der mechanischen Arbeit als Verdrängungsarbeit gegen den Umgebungsdruck p_U aufzuwenden. Diese Arbeit geht für die technische Nutzung verloren und ist daher der Anergie zuzurechnen. Wird durch ein System, in dem der Druck p herrscht, durch Ausdehnung von V_1 auf V_2 die Arbeit $W = p(V_2 - V_1)$ verrichtet, so ist die Exergie dieser mechanischen Arbeit (vgl. Bild 1.2.2)

$$E_W = W - p_U(V_2 - V_1). \tag{27}$$

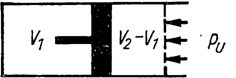


Bild 1.2.2. Arbeit gegen den Umgebungsdruck

Beispiel 1.2.4. **Exergie bei mechanischer Arbeit gegen den Luftdruck**

Der Luftdruck betrage 100 kPa, der Druck des Arbeitsgases $p = 2{,}0$ MPa, die Volumenänderung $V_2 - V_1 = 1{,}5\ \mathrm{m}^3$. Damit folgt für die Arbeit

$$W = p(V_2 - V_1) = 2 \cdot 10^6\ \mathrm{Pa} \cdot 1{,}5\ \mathrm{m}^3 = 3\ \mathrm{MJ},$$

für die Exergie dieser Arbeit dagegen nur

$$E_W = 3\ \mathrm{MJ} - 100 \cdot 10^3\ \mathrm{Pa} \cdot 1{,}5\ \mathrm{m}^3 = (3{,}0 - 0{,}15)\ \mathrm{MJ} = 2{,}85\ \mathrm{MJ}.$$

)ie Exergie einer gespeicherten Wärme Q wird durch den reversiblen CARNOT-'rozeß bestimmt. Er ergibt nach 1.1.9. als maximalen Wirkungsgrad bei der Um-
7andlung thermischer in mechanische Energie

$$\eta_C = 1 - \frac{T_U}{T}. \tag{28}$$

)arin bezeichnet T_U die Temperatur der Umgebung, T die Temperatur des Gases bei .er isothermen Entspannung. η_C heißt CARNOT-Koeffizient. Für die Exergie der Värmeenergie erhält man daher

$$E_Q = \eta_C Q. \tag{29}$$

' wird durch die technischen Bedingungen des CARNOT-Prozesses bestimmt, kann lso als festgelegt angesehen werden. Dagegen schwankt die Umgebungstempera-ur T_U. Dementsprechend schwankt die Exergie.

Beispiel 1.2.5. **Exergie der Wärmeenergie**

Durch Verbrennung von Kohle werde ein Gas auf 500 K aufgeheizt. Es enthalte die thermische Energie $Q = 100$ kJ. Sein CARNOT-Koeffizient bei 300 K Umgebungstemperatur ist

$$\eta_C(300\ \mathrm{K}) = 1 - \frac{300}{500} = 0{,}4,$$

dagegen 0,5 bei 250 K Umgebungstemperatur. Dementsprechend beträgt die Exergie bei 300 K 40 kJ, bei 250 K 50 kJ. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich der Anteil der in mechanische Energie umwandelbaren thermischen Energie.

P Probleme

.2.1. Entropiezunahme bei der Mischung zweier Gase

:in Behälter mit dem Volumen $V_1 = 0{,}1\ \mathrm{m}^3$ enthalte Helium der Temperatur $T_1 = 300$ K nter dem Druck $p_1 = 1$ MPa. In einem zweiten Behälter mit dem Volumen $V_2 = 0{,}2\ \mathrm{m}^3$ sei tickstoff der Temperatur $T_2 = 400$ K unter dem Druck $p_2 = 0{,}5$ MPa enthalten. Beide Gase 'erden miteinander vermischt. Ist dieser Vorgang reversibel? Wie verändert sich die Entropie?

Lösung:

Für die beiden Gase gelten die Gasgleichungen

$$p_1 V_1 = n_1 R T_1, \qquad p_2 V_2 = n_2 R T_2, \tag{1}$$

aus denen sich n_1 und n_2 errechnen lassen. Das Gemisch erfüllt nach Ausgleich der Temperaturen und Drücke die Beziehung

$$pV = nRT \tag{2}$$

mit

$$n = n_1 + n_2, \qquad V = V_1 + V_2. \tag{3}$$

Der Mischvorgang kann in einen Prozeß der isothermen Entspannung und einen anschließenden Prozeß des Temperatur- und Druckausgleichs zerlegt werden. Aus dem ersten Hauptsatz folgt

$$n_1 C_{V_1}(T - T_1) = n_2 C_{V_2}(T_2 - T), \tag{4}$$

woraus man

$$T = \frac{n_1 C_{V_1} T_1 + n_2 C_{V_2} T_2}{n_1 C_{V_1} + n_2 C_{V_2}} \tag{5}$$

erhält. Der Druck p ergibt sich gemäß

$$p = \frac{nRT}{V}. \tag{6}$$

Die Entropieänderung folgt auf Grund des zweiten Hauptsatzes in der Form (1.2./4). Entsprechend dem Gleichverteilungssatz nach 1.1.8. kann man

$$C_{V_1} = \frac{3}{2} R, \qquad C_{V_2} = \frac{5}{2} R \tag{7}$$

setzen. Damit erhält man nach (1.2./4) für die Entropiezunahme des Heliums, wenn sich dieses in einem reversiblen Prozeß erwärmt und ausdehnt,

$$S_1 = n_1 C_{V_1} \int_{T_1}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T} + n_1 R \int_{V_1}^{V} \frac{\mathrm{d}V}{V}. \tag{8}$$

Wir setzen (7) ein und berechnen die Integrale:

$$\Delta S_1 = \frac{3n_1}{2} R \ln \frac{T}{T_1} + n_1 R \ln \frac{V}{V_1}. \tag{9}$$

Nach der Gasgleichung besteht die Beziehung

$$\frac{V}{V_1} = \frac{T}{T_1} \frac{p_1}{p}. \tag{10}$$

Mit dieser erhalten wir

$$\Delta S_1 = n_1 R \left(\frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_1} + \ln \frac{p_1}{p} \right). \tag{11}$$

Für die Entropiezunahme des Stickstoffs folgt unter den gleichen Voraussetzungen

$$\Delta S_2 = \frac{5n_2}{2} R \ln \frac{T}{T_2} + n_2 R \ln \frac{V}{V_2}, \tag{12}$$

bei Berücksichtigung der Gasgleichung (10)

$$\Delta S_2 = n_2 R \left(\frac{7}{2} \ln \frac{T}{T_2} + \ln \frac{p_2}{p} \right). \tag{13}$$

Jedes Gas verhält sich so, als würde es den gesamten Raum allein ausfüllen.
Mit den vorgegebenen Werten ergibt sich aus (1)

$$n_1 = \frac{10^6 \cdot 0{,}1}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300} = 0{,}0401, \qquad n_2 = 0{,}0301.$$

Für die Mischtemperatur erhalten wir nach (5) und (7)

$$T = \frac{0{,}0401 \cdot 1{,}5 \cdot 300 + 0{,}0301 \cdot 2{,}5 \cdot 400}{0{,}0401 \cdot 1{,}5 + 0{,}0301 \cdot 2{,}5} \text{ K} = 363 \text{ K}.$$

Damit folgt aus (10) und (12)

$$\Delta S_1 = 0{,}0401 R \cdot 2{,}30 \left(\frac{3}{2} \lg \frac{363}{300} + \lg 3 \right) = 461 \text{ J K}^{-1},$$

$$\Delta S_2 = 41 \text{ J K}^{-1}.$$

Insgesamt erhöht sich die Entropie um

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 502 \text{ J K}^{-1}.$$

Der Prozeß ist irreversibel.

1.2.2. Carnotscher Kreisprozeß im T,S-Diagramm

Stellen Sie den CARNOTschen Kreisprozeß nach 1.1.9. in einem Diagramm dar, das als Abszisse die Entropie S, als Ordinate die Temperatur enthält. Berechnen Sie nach den Daten gemäß 1.1.9. die Entropieänderung $\Delta S = S_1 - S_2$ bei der isothermen Entspannung.

Lösung:

Im T,S-Diagramm stellen isotherme Prozesse Geraden parallel zur Ordinate, adiabatische Prozesse Geraden parallel zur Abszisse dar. Der CARNOTsche Kreisprozeß wird als Rechteck (vgl. Bild 1.2.3) abgebildet.

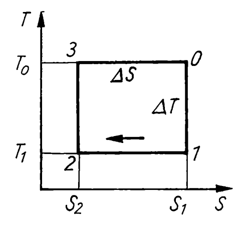


Bild 1.2.3. T,S-Diagramm

Für reversible adiabatische Prozesse gilt nach dem ersten Hauptsatz (vgl. 1.2./5)

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{ad}} = (p\,\mathrm{d}V)_{\mathrm{ad}} = -\mathrm{d}U. \tag{1}$$

Die innere Energie U hängt nach 1.1.8. bei einem idealen Gas nur von der Temperatur T ab, nicht jedoch vom Druck p. Die Beiträge der mechanischen Energie bei der adiabatischen

Komprimierung und bei der adiabatischen Entspannung heben sich gegenseitig auf. Reversible isotherme Prozesse sind nach (1.2./5) durch

$$\mathrm{d}W_{\mathrm{is}} = (p\,\mathrm{d}V)_{\mathrm{is}} = T\,\mathrm{d}S \tag{2}$$

bestimmt. Die isotherme Komprimierung *1—2* bei der tieferen Temperatur T_1 ist demzufolge mit der Entropieänderung

$$-\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{W_{12}}{T_1} \tag{3}$$

verknüpft. Dagegen führt die isotherme Entspannung *3—0* zum Entropieanstieg

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \frac{W_{30}}{T_0}\,. \tag{4}$$

Für die nutzbare mechanische Energie während eines Umlaufs folgt daher

$$\Delta W = \oint T\,\mathrm{d}S = W_{12} + W_{30} = (S_1 - S_2)\,(T_0 - T_1) = \Delta S\,\Delta T\,. \tag{5}$$

Nach 1.1.9. ist $\Delta T = (1800-650)\ \mathrm{K} = 1150\ \mathrm{K}$, $\Delta W = 1650\ \mathrm{J}$. Für die gesuchte Entropieänderung folgt daher

$$\Delta S = \frac{\Delta W}{\Delta T} = \frac{1650}{1150}\ \mathrm{J\,K^{-1}} = 1{,}43\ \mathrm{J\,K^{-1}}.$$

1.2.3. Die freie Energie als isotherm-isobare reversible Nutzarbeit

Ein Gas dehnt sich bei der konstanten Temperatur $T = 400$ K gegen den Druck $p = 1$ MPa aus und vergrößert dabei sein Volumen um $\Delta V = 0{,}2\ \mathrm{m^3}$. Welche Arbeit verrichtet das Gas dabei? Beschreiben Sie diesen Prozeß durch die freie Energie F und deuten Sie danach diese Zustandsfunktion. Wie wirkt sich die Unbestimmtheit der Entropie auf das Ergebnis aus?

Lösung:

Das Differential der freien Energie

$$F = U - TS \tag{1}$$

ist nach dem ersten Hauptsatz (vgl. 1.2./10) durch

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{2}$$

gegeben. Bei konstanter Temperatur erhält man

$$(\mathrm{d}F)_T = -p\,\mathrm{d}V = -\mathrm{d}W\,. \tag{3}$$

Bei einem reversiblen isothermen Prozeß ist die nach außen verrichtete Ausdehnungsarbeit gleich der Abnahme der freien Energie. Die freie Energie gibt somit das gesamte isotherm verfügbare Arbeitsvermögen des Systems an. Im vorgegebenen Fall vermindert sich die freie Energie und damit die bei $T = 400$ K verfügbare mechanische Arbeit gemäß

$$(\Delta F)_T = -p\,\Delta V = -1 \cdot 10^6 \cdot 0{,}2\ \mathrm{J} = -200\ \mathrm{kJ}\,.$$

Die Entropie ist bis auf eine additive Konstante S_0 festgelegt. Nach (1) ist die freie Energie daher nur bis auf einen der Temperatur T proportionalen Summanden S_0T bestimmt. Bei isothermen Prozessen hebt sich diese Unbestimmtheit heraus, d. h., $(\mathrm{d}F)_T$ ist von S_0 unabhängig.

1.2.4. Technische Arbeit

Bei der technischen Umwandlung von Wärme in Arbeit (vgl. Bild 1.2.4) strömt zunächst das Arbeitsmedium mit dem konstanten Druck p_1 in einen Zylinder. Darauf wird das Zuflußventil geschlossen, und der Arbeitsstoff dehnt sich von V_1 und V_2 aus. Dabei sinkt der Druck auf p_2. Danach wird das Abflußventil geöffnet und der Arbeitsstoff mit dem Druck p_2 vollständig aus dem Zylinder wieder herausgedrückt.

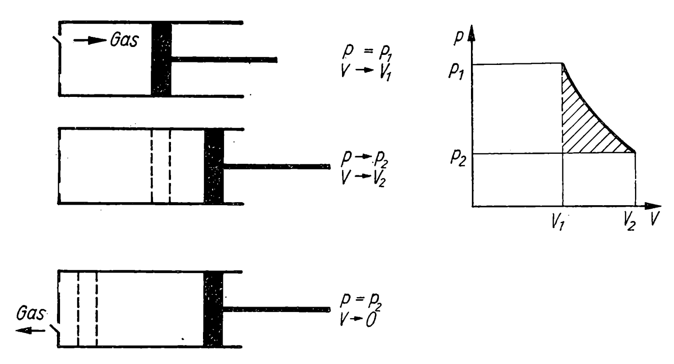


Bild 1.2.4. Technische Umwandlung von thermischer in mechanische Energie

Beweisen Sie, daß die Arbeit, die der Arbeitsstoff bei diesem Prozeß abgibt, mit der nach (1.2./23) definierten technischen Arbeit identisch ist. Berechnen Sie diese je Arbeitsgang für den folgenden Fall:

Der Arbeitsstoff ist ein ideales Gas mit dem adiabatischen Koeffizienten $\varkappa = 1{,}4$. Er dehnt sich zunächst isotherm von $V_1 = 100\ \text{cm}^3$ auf $V_{12} = 800\ \text{cm}^3$ aus, danach adiabatisch auf $1000\ \text{cm}^3 = V_2$. Der Außendruck beträgt $p_1 = 1$ MPa.
Berechnen Sie die beim Ausströmen aus dem Zylinder vom Kolben an den Arbeitsstoff zurückgegebene Energie.

Lösung:

Es wird ein reversibler Prozeß vorausgesetzt. Beim Einströmen in den Zylinder verschiebt das Arbeitsmedium den Kolben mit dem Druck p_1 und vergrößert dabei sein Volumen im Zylinder von Null auf V_1. Dabei gibt es die Ausdehnungsarbeit

$$A_1 = p_1 V_1 \tag{1}$$

an den Kolben ab.
Im zweiten Arbeitsabschnitt verändern sich Druck und Volumen. Der Arbeitsstoff gibt die Arbeit

$$A_2 = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V \tag{2}$$

ab.
Während des dritten Arbeitstaktes bleibt der Druck $p = p_2$ konstant, während das Volumen von V_2 auf Null abnimmt. Der Kolben gibt dabei die Arbeit $p_2 V_2$ an den Arbeitsstoff zurück:

$$A_3 = -p_2 V_2 . \tag{3}$$

Insgesamt wird somit vom Arbeitsstoff an den Kolben die Arbeit

$$A = p_1 V_1 + \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V - p_2 V_2 \tag{4}$$

abgegeben.
Es besteht die Beziehung

$$\int_{p_1 V_1}^{p_2 V_2} \mathrm{d}(pV) = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V + \int_{p_1}^{p_2} V \, \mathrm{d}p . \tag{5}$$

Andererseits ist

$$\int_{p_1 V_1}^{p_2 V_2} \mathrm{d}(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1 . \tag{6}$$

Durch Gleichsetzen folgt für die **technische Arbeit**

$$\boxed{A = - \int_{p_1}^{p_2} V \, \mathrm{d}p} . \tag{7}$$

Im vorliegenden Fall gilt für den ersten Teil des zweiten Abschnitts

$$V = \frac{V_{12} p_{12}}{p} . \tag{8}$$

Der zweite Teil ist dagegen durch

$$V = V_{12} \left(\frac{p_{12}}{p} \right)^{\frac{1}{\varkappa}} \tag{9}$$

gekennzeichnet. Damit folgt aus (7)

$$A = - V_{12} p_{12} \int_{p_1}^{p_{12}} \frac{\mathrm{d}p}{p} - V_{12} p_{12} \int_{p_{12}}^{p_2} \frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{10}$$

bzw. ausgewertet

$$A = p_{12} V_{12} \ln \frac{p_1}{p_{12}} - \frac{V_{12} p_{12}^{1/\varkappa} \left(p_{12}^{-\varkappa+1} - p_2^{-\varkappa+1} \right)}{\varkappa - 1} . \tag{11}$$

Für die unbekannten Größen p_{12} und p_2 erhält man aus (8) und (9)

$$p_{12} = \frac{p_1 V_1}{p_{12}} = 10^6 \, \frac{100}{800} \, \mathrm{Pa} = 125 \, \mathrm{kPa},$$

$$p_2 = \frac{V_{12}}{V_2} \, p_{12} = \frac{800}{1000} \cdot 1{,}25 \cdot 10^5 \, \mathrm{Pa} = 91{,}5 \, \mathrm{kPa}.$$

Damit ergibt sich aus (11)

$$A = 1{,}25 \cdot 10^5 \cdot 800 \cdot 10^{-6} \cdot 2{,}30 \cdot \lg \frac{1000}{125} \, \mathrm{J}$$

$$- \frac{800 \cdot 10^{-6} \cdot (1{,}25 \cdot 10^5)^{\frac{1}{1{,}4}} \cdot \left[(1{,}25 \cdot 10^5)^{0{,}4} - (0{,}915 \cdot 10^5)^{0{,}4} \right]}{0{,}4} \, \mathrm{J} = 96 \, \mathrm{J} .$$

Die beim Ausströmen zurückgegebene Energie beträgt

$$p_2 V_2 = 91 \cdot 10^3 \cdot 1000 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{J} = 91\ \mathrm{J}.$$

Während des Einströmens und Ausdehnens wird somit auf den Kolben die Energie 187 J übertragen.

1.2.5. Die freie Enthalpie als isotherm verfügbares technisches Arbeitsvermögen

Beim Durchlaufen eines Reaktors vermindert sich der Druck eines Gases um 0,1 MPa, während die Temperatur konstant gehalten wird. Welche technische Arbeit überträgt das Gas bei diesem Prozeß? Das Volumen sei $V = 1\ \mathrm{m}^3$.
Beschreiben Sie den Vorgang durch die freie Enthalpie G und deuten Sie danach diese Zustandsfunktion.

Lösung:

Die freie Enthalpie ist durch

$$G = H - TS = U + pV - TS \tag{1}$$

festgelegt. Für das Differential erhält man nach dem ersten Hauptsatz

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T. \tag{2}$$

Bei isothermen Prozessen ergibt sich in Verbindung mit (1.2./22d)

$$(\mathrm{d}G)_T = V\,\mathrm{d}p = -\mathrm{d}A, \tag{3}$$

worin A als technische Arbeit definiert ist. Bei einem reversiblen isothermen Prozeß ist somit die nach außen abgegebene technische Arbeit gleich der Abnahme der freien Enthalpie. Die freie Enthalpie gibt das gesamte isotherm verfügbare technische Arbeitsvermögen des Systems an.
Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir

$$(\mathrm{d}G)_T = V\,\mathrm{d}p = 1 \cdot (-0{,}1 \cdot 10^6)\ \mathrm{J} = -100\ \mathrm{kJ}.$$

Die freie Enthalpie verringert sich um 100 kJ. Diese Energie wird als technische Arbeit abgegeben.
Bezüglich der Unbestimmtheit der Entropie ergibt sich das gleiche wie für die freie Energie F nach 1.2.3.

1.2.6. Mollier-Diagramm (*H*,*S*-Diagramm)

Diagramme über thermodynamische Zustandsfunktionen, in denen eine Koordinate die Enthalpie darstellt, heißen MOLLIER-Diagramme. Bild 1.2.5 zeigt das H,S-Diagramm für Luft. Berechnen Sie aus dem Diagramm die technische Arbeit beim adiabatischen Ausströmen von Luft aus einem Kessel, wenn folgende Daten bekannt sind: Der Kessel steht unter dem Druck 4 kPa. Die Temperatur beträgt −30 °C. Die Luft strömt durch eine Düse in einen Raum mit 1 kPa Druck. Wie stark kühlt sich die Luft bei diesem Prozeß ab? Welche Ausströmungsgeschwindigkeit erreicht sie?

Lösung:

Bei dem adiabatischen Vorgang wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Nach der aus dem ersten Hauptsatz folgenden Gleichung (1.2./24) gilt daher

$$(\mathrm{d}H)_S = -\mathrm{d}A \tag{1}$$

bzw. für die technische Arbeit A des strömenden Gases

$$H_1 - H_2 = A. \tag{2}$$

Sie findet sich in der Bewegungsenergie

$$A = \frac{m}{2} v^2 \tag{3}$$

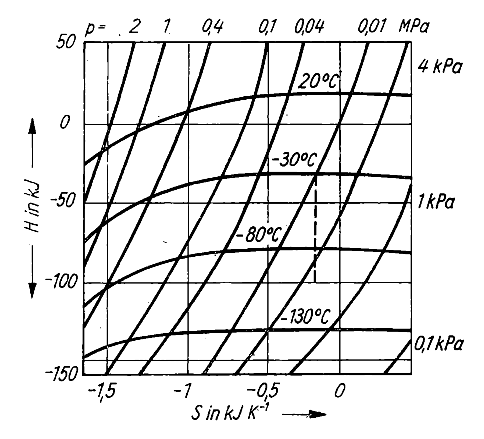


Bild 1.2.5. H,S-Diagramm der Luft

wieder, wobei v die Ausströmungsgeschwindigkeit angibt. Aus dem MOLLIER-Diagramm entnehmen wir im Rahmen der Ablesegenauigkeit

$$H_1 - H_2 = 70 \text{ kJ kg}^{-1}.$$

Gleichzeitig sieht man, daß die Temperatur bei diesem Prozeß auf $-100\,°C$ absinkt. Für die Geschwindigkeit des ausströmenden Gases ergibt sich damit aus (3)

$$v = \sqrt{\frac{2A}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 70 \cdot 10^3}{1}} \text{ m s}^{-1} = 375 \text{ m s}^{-1}.$$

1.2.7. Exergie der Enthalpie

Sauerstoff von 250 °C strömt unter dem Druck 2,0 MPa mit der Geschwindigkeit 25 m s⁻¹ durch einen Reaktor und gibt in einem reversiblen Prozeß seine gesamte verfügbare Energie als technische Arbeit ab. Berechnen Sie die Enthalpie und die Exergie der Enthalpie je Kilomol Sauerstoff. Die Temperatur der Umgebung betrage 15 °C, der Druck 0,1 MPa.

Lösung:

Bei einem reversiblen Vorgang ändert sich die Entropie des gesamten Systems nicht, so daß

$$(\mathrm{d}S)_{\text{System}} = 0 \tag{1}$$

gilt. Nach dem ersten Hauptsatz in der Form (1.2./22c) folgt damit

$$(\mathrm{d}H)_{\text{System}} + (\mathrm{d}A)_{\text{System}} = 0. \tag{1a}$$

Im gleichen Maße, wie das System technische Arbeit leistet, sinkt seine Enthalpie. Die Exergie E_H der Enthalpie ist daher unter der Voraussetzung (1) mit dem technischen Arbeitsvermögen des Systems identisch, das mit seiner Umgebung nicht im Gleichgewicht steht. Bei strömenden Gasen und bei Teilchen in einem Potentialfeld sind die kinetische und die potentielle Energie in die Enthalpie einzubeziehen. Im Erdschwerefeld folgt für die molare Enthalpie des strömenden Stoffes

$$H = U + pV + \frac{M}{2} v^2 + Mgh, \tag{2}$$

wobei h die Höhe über einem vorgegebenen Niveau, v die Geschwindigkeit bezeichnen. M gibt die molare Masse an, g die Fallbeschleunigung.
Der Stoffstrom verlasse den Reaktor mit vernachlässigbarer kinetischer und potentieller Energie. Sein Druck und seine Temperatur seien auf die Werte p_U und T_U der Umgebung gebracht worden. Die reversibel in Wärme umgesetzte Energie wird bei der Umgebungstemperatur T_U ausgetauscht. Nach dem ersten Hauptsatz schreiben wir für das Differential der technischen Arbeit des strömenden Gases

$$\mathrm{d}A = T\,\mathrm{d}S - \mathrm{d}H. \tag{3a}$$

Durch Integration folgt daraus

$$A = T_U(S_U - S) - (H_U - H). \tag{3}$$

Bei Nutzung der gesamten Exergie E_H der Enthalpie als technische Arbeit sind diese beiden Größen identisch, wenn der gesamte Energievorrat in einem reversiblen Prozeß abgegeben wird. Für die Exergie der Enthalpie folgt daher

$$\boxed{E_H = H - H_U + T_U(S_U - S)}\,. \tag{4}$$

H_U und S_U sind die Enthalpie und die Entropie des strömenden Gases, wenn dieses auf die Verhältnisse in der Umgebung gebracht wird. In der Literatur bezeichnet man häufig (4) als Definitionsgleichung der Exergie.
Bezogen auf die Temperatur der Umgebung, ergibt sich für die Enthalpie, wenn man mit einem idealen Gas rechnet und die Niveauhöhe gleich Null annimmt,

$$H = H_0 + \frac{7}{2} R(T - T_U) + \frac{M}{2} v^2. \tag{5}$$

Setzt man die vorliegenden Werte ein, so erhält man

$$H = H_0 + \frac{7}{2} \cdot 8{,}314 \cdot 235 \text{ kJ} + 16 \cdot 25^2 \text{ kJ} = H_0 + 16{,}84 \text{ MJ}.$$

Die Enthalpie H_U identifizieren wir mit H_0.
Für die Entropiedifferenz $S - S_0$ erhält man nach (1.2./13) analog (1.2.2./13)

$$S - S_0 = R\left(\frac{7}{2} \ln \frac{T}{T_U} + \ln \frac{p_U}{p}\right). \tag{6}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$S_0 - S = 8{,}314 \cdot 2{,}30 \left(\lg \frac{2{,}0}{0{,}1} - \frac{7}{2} \lg \frac{250 + 273}{15 + 273}\right) \text{kJ K}^{-1} = 7{,}54 \text{ kJ K}^{-1}$$

und damit aus (5)

$$E_H = 16{,}84 \text{ MJ} + 288 \cdot 7{,}54 \text{ kJ} = 19{,}01 \text{ MJ}.$$

1.2.8. Exergieverlust bei einem irreversiblen Prozeß

Bei einem Prozeß geht die Abweichung des energetischen Ausbeutefaktors vom Wert eins in vielen Fällen auf die in der zugeführten Energie enthaltene Anergie zurück, ergibt sich also zwangsläufig auf Grund des zweiten Hauptsatzes. Dagegen kennzeichnet das Abweichen des exergetischen Ausbeutefaktors vom energetischen häufig reduzierbare Verluste, z. B. Reibungseffekte, Wärmeleitung und -strahlung.
Bei endothermen chemischen Reaktionen erfordert der einleitende Prozeß zur Herstellung reaktionsfähiger Produkte mehr Energie, als der nachfolgende synthetische Prozeß liefert. Eine endotherme chemische Reaktion sei nach zwei Verfahren möglich. Das erste gehe bei $T = 1\,500$ K vor sich. Die Analyse der Verluste durch irreversible Effekte ergebe einen Anteil von 18%. Das zweite Verfahren erfordere eine Temperatur von $T = 2400$ K bei 25% Verlusten. Der Energieaufwand sei in beiden Fällen der gleiche. Welches Verfahren ist exergetisch günstiger? Für die Umgebungstemperatur ist $T = 290$ K einzusetzen.

Lösung:

Nach (1.2.7./4) ergibt sich für die Exergieänderung bei einem Strömungsprozeß unter konstantem Druck

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}H - T_{\mathrm{U}}\,\mathrm{d}S. \tag{1}$$

Die Entropieänderung setzt sich bei einem irreversiblen Prozeß aus dem reversiblen Anteil und dem Anteil durch nichtumkehrbare Vorgänge zusammen:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} + \frac{\delta Q_{\mathrm{irr}}}{T}. \tag{2}$$

Wir setzen (2) in (1) ein und erhalten

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}H - \frac{T_{\mathrm{U}}}{T}\,(\delta Q_{\mathrm{rev}} + \delta Q_{\mathrm{irr}}). \tag{3}$$

Für den Exergieverlust infolge irreversibler Effekte erhält man damit

$$|\mathrm{d}E_{\mathrm{irr}}| = \frac{T_{\mathrm{U}}}{T}\,\delta Q_{\mathrm{irr}}. \tag{4}$$

Irreversible Effekte wirken sich somit auf die Exergiebilanz um so ungünstiger aus, je näher die Reaktionstemperatur bei der Umgebungstemperatur liegt. Hierauf gründet sich die Zweckmäßigkeit hoher Temperaturen bei endothermen Prozessen. Im vorliegenden Fall liefert das erste Verfahren

$$|\mathrm{d}E^{1}_{\mathrm{irr}}| = \frac{290}{1\,500}\,0{,}18\delta Q = 0{,}0348\,\delta Q,$$

das zweite

$$|\mathrm{d}E^{2}_{\mathrm{irr}}| = \frac{290}{2\,400}\,0{,}25\delta Q = 0{,}0302\,\delta Q.$$

Das zweite Verfahren ist trotz der relativ höheren Verluste exergetisch günstiger.

1.2.9. Exergieverlust durch Wärmetausch

Das System A werde bei einem chemischen Prozeß auf der Temperatur $T_{\mathrm{A}} = 1\,500$ K, das System B auf der Temperatur $T_{\mathrm{B}} = 1\,200$ K gehalten. Die Temperatur der Umgebung werde mit $T_{\mathrm{U}} = 300$ K angesetzt. Zwischen den beiden Systemen fließe der Wärmestrom $\dot{W} = \Delta\dot{Q} = 200$ kJ h^{-1}. Welcher Exergieverlust ist damit verknüpft?

Lösung:

Beim Wärmetausch zwischen zwei Systemen A und B fließt Wärmeenergie δQ von A mit der höheren Temperatur T_A nach B mit der niedrigeren Temperatur T_B. Bezeichnet T_U die Umgebungstemperatur, so geht nach (1.2./27) und (1.2./28) vom System A die Exergie

$$\delta E_A = \left(1 - \frac{T_U}{T_A}\right) \delta Q \tag{1}$$

aus. Durch den Wärmeausgleich wird Exergie in Anergie verwandelt. In B kommt daher nur die Exergie

$$\delta E_B = \left(1 - \frac{T_U}{T_B}\right) \delta Q \tag{2}$$

an. Der Wärmetausch ist daher mit dem Exergieverlust

$$\delta E = \delta E_A - \delta E_B = \left(\frac{T_U}{T_B} - \frac{T_U}{T_A}\right) \delta Q = T_U \frac{T_A - T_B}{T_A T_B} \delta Q \tag{3}$$

verknüpft. Er ist zwar proportional der Temperaturdifferenz zwischen beiden Systemen, jedoch gleichzeitig dem Produkt beider Temperaturen umgekehrt proportional. Bei hohen Temperaturen ist der Wärmetausch daher mit einem relativ geringeren Exergieverlust verbunden als bei tieferen Temperaturen.

Im vorliegenden Fall erhalten wir für den stündlichen Exergieverlust

$$\Delta \dot{E} = 300 \frac{1500 - 1200}{1500 \cdot 1200} 200 \text{ kJ h}^{-1} = 10 \text{ kJ h}^{-1}.$$

1.2.10. Exergieverluste bei der Heizung

Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Erzeugung eines Wärmestromes $\dot{Q}$ nur durch eine mechanische oder elektrische Antriebsleistung P möglich. Bezeichnet $\dot{E}_Q$ den mit dem Wärmestrom $\dot{Q}$ verknüpften Exergiestrom, so definiert

$$\zeta = \frac{\dot{E}_Q}{P} \tag{1}$$

den **exergetischen Wirkungsgrad** der Heizung.

Berechnen Sie diesen für die elektrische Heizung unter günstigsten Verhältnissen, wenn 0 °C Umgebungstemperatur angenommen werden und die Heizungstemperatur 100 °C beträgt. Wie groß ist der Anteil der vernichteten Exergie, wenn mit dem Wirkungsgrad $\eta = 0{,}4$ bei der Umwandlung der gespeicherten Energie des Primärenergieträgers in elektrische Energie gerechnet wird? Welcher exergetische Wirkungsgrad ergibt sich bei einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe?

Lösung:

Wir rechnen für die elektrische Heizung mit

$$P = \dot{Q}. \tag{2}$$

Unter günstigsten Bedingungen erhält man damit für den Exergiestrom

$$\dot{E}_Q = \eta_C \dot{Q}, \qquad \eta_C = 1 - \frac{T_U}{T}. \tag{3}$$

Als exergetischer Wirkungsgrad der elektrischen Heizung folgt daraus

$$\zeta = \eta_C . \tag{4}$$

Bezieht man die Exergieverluste bei der Elektrizitätserzeugung in die Rechnung ein, so ergibt sich der exergetische Wirkungsgrad

$$\zeta' = \eta\zeta = \eta\left(1 - \frac{T_U}{T}\right). \tag{5}$$

Im Vergleich dazu erhält man für die reversibel arbeitende Wärmepumpe als Antriebsleistung

$$P = (T - T_U)\,\frac{\Delta S}{\Delta t} = (T - T_U)\,\frac{\dot{Q}}{T}, \tag{6}$$

worin ΔS den Anstieg der Entropie bei der isothermen Entspannung des Arbeitsmediums, Δt die Zeit für einen vollständigen Umlauf angibt. Für den Exergiestrom $\dot{E}_Q$ des Wärmestromes erhält man nach (1.2./14)

$$\dot{E}_Q = \eta_C \dot{Q} = \left(1 - \frac{T_U}{T}\right)\dot{Q}. \tag{7}$$

Der exergetische Wirkungsgrad der reversibel arbeitenden Wärmepumpe ist somit nach (6) und (7) gleich

$$\zeta_{WP} = \left(\frac{\dot{E}_Q}{P}\right)_{WP} = 1. \tag{8}$$

Real werden Werte um 0,5 erreicht.
Im Gegensatz dazu ergibt sich bei der elektrischen Heizung

$$\zeta = 1 - \frac{273}{373} = 0{,}268$$

$$\zeta' = 0{,}4 \cdot 0{,}268 = 0{,}107.$$

Etwa 90% der Exergie werden bei der elektrischen Heizung vernichtet.

1.2.11. Betriebsbedingungen bei Kreisprozessen

Der isotherm-isobare Kreisprozeß setzt sich aus den folgenden Teilvorgängen zusammen (vgl. Bild 1.2.6)

1—2 isotherme Kompression ($T_1 = T_{min}$, $p_1 = p_{min}$),

2—3 isobare regenerative Wärmezuführung ($p_2 = p_{max}$),

3—0 isotherme Expansion ($T_0 = T_{max}$),

0—1 isobare regenerative Wärmeabführung.

Das Arbeitsmedium steht nur während der isothermen Zustandsänderungen mit den thermischen Energiespeichern in Verbindung. Die zur isobaren Aufheizung erforderliche Energie wird aus der frei werdenden Energie bei der isobaren Abkühlung gedeckt **(Regeneration)**. Berechnen Sie den Wirkungsgrad des Kreisprozesses und stellen Sie die Formel für die nutzbare mechanische Energie bei einem Umlauf auf. Bestimmen Sie das Verhältnis π zwischen dem größten und dem kleinsten Wert des Druckes. Wie hängt dieses Verhältnis vom Verhältnis τ zwischen dem größten und dem kleinsten Wert der Temperatur ab, wenn die nutzbare mechanische Energie ein Maximum annehmen soll? Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem CARNOT-Prozeß.

Führen Sie die Rechnung bei $T_1 = 300$ K, $T_0 = 1\,000$ K für ein Kilomol Arbeitsmedium durch, wenn die untere Grenze des Druckes bei 0,1 MPa, die obere bei 10 MPa liegt.

Lösung:

Nach Bild 1.2.6b rechnen wir im T,S-Diagramm genähert mit parallelen, einander entgegengerichteten Kurven *0—1* und *2—3* bei der isobaren Wärmezuführung und -abführung. Für die nutzbare mechanische Arbeit bei einem Umlauf ergibt sich damit

$$W = \oint T\,\mathrm{d}S = (S_1 - S_2)\,(T_0 - T_1). \tag{1}$$

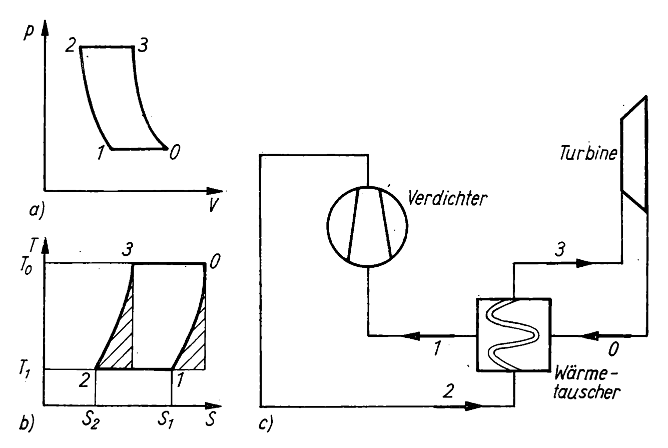


Bild 1.2.6. Isotherm-isobarer Kreisprozeß
a) p,V-Diagramm, b) T,S-Diagramm, c) Schaltschema für eine Gasturbine

Wird als Arbeitsmedium ein ideales Gas vorausgesetzt, so ist nach (1.2./3a)

$$\mathrm{d}S = C_V\,\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{R}{V}\,\mathrm{d}V, \tag{2}$$

woraus für den Vorgang der isothermen Kompression

$$S_1 - S_2 = R\int\limits_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = R\int\limits_{p_1}^{p_2} \frac{\mathrm{d}p}{p} = R\ln\pi \tag{3}$$

folgt. Darin gibt

$$\pi = \frac{p_2}{p_1} \tag{4}$$

das Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten Wert des Druckes während des Kreisprozesses an (vgl. Bild 2.1.6a). Bezeichnet

$$\tau = \frac{T_0}{T_1} \tag{5}$$

das Verhältnis zwischen dem größten und dem kleinsten Wert der Temperatur, so erhält man durch Einsetzen von (3) in (1)

$$W = RT_1 \ln\pi(\tau - 1). \tag{6}$$

Der Wirkungsgrad η ergibt sich aus der für den reversiblen Prozeß gültigen Entropiegleichung. Wir setzen voraus, daß die isobaren Vorgänge regenerativ sind und die Entropiebilanz nicht verändern. Wärmezuführung von außen erfolgt nur während der isothermen Expansion bei der Temperatur T_0, Wärmeabführung nach außen nur während der isothermen Kompression bei der Temperatur T_1. Man erhält daher für einen reversiblen Prozeß nach (1.2./13)

$$\frac{Q_{30}}{T_0} + \frac{Q_{12}}{T_1} = 0. \tag{7}$$

Der Wirkungsgrad η, das Verhältnis zwischen genutzter mechanischer Energie $W = Q_{30} - |Q_{12}|$ und zugeführter Wärmeenergie Q_{30}, wird damit gleich

$$\eta = \frac{Q_{30} - |Q_{12}|}{Q_{30}} = 1 - \frac{1}{\tau}. \tag{8}$$

Es stimmt mit dem des CARNOT-Prozesses überein.

Bei vorgegebener Ausgangstemperatur T_1 erhält man nach (6) das Maximum der nutzbaren Energie für

$$\left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\tau}\right)_\pi = 0. \tag{9}$$

Für den vorliegenden Prozeß ist diese Bedingung nicht zu erfüllen. Nach (6) wächst W proportional $\tau - 1$, während es sich logarithmisch mit dem Verhältnis der Druckwerte verändert. Der maximal zulässige Druck von 10 MPa bestimmt daher die obere Grenze p_1 des Druckes. Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir $\pi = 100$, $\tau = 3{,}33$ und damit aus (8) $\eta = 0{,}7$, aus (6) für die nutzbare Energie je Umlauf

$$W = 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 2{,}303 \cdot 2 \cdot 2{,}33\ \mathrm{J} = 89{,}2\ \mathrm{kJ}.$$

Beim CARNOT-Prozeß gilt mit $p_c = p_3$, $p_c/p_0 = \pi$, $T_0/T_1 = \tau$ nach (1.1.9./18)

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_c}{p_1}\frac{p_1}{p_0} = \pi\left(\frac{1}{\tau}\right)^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}}.$$

Damit folgt aus (1.1.9./15)

$$W = RT_1(\tau - 1)\left(\ln\pi - \frac{\varkappa\ln\tau}{\varkappa - 1}\right) \tag{10}$$

und daraus durch Differenzieren für das durch (9) bestimmte Maximum

$$\ln\pi = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\left(\ln\tau + \frac{\tau - 1}{\tau}\right). \tag{11}$$

Bei vorgegebenen Werten $\varkappa = 1{,}4$ und $\tau = 3{,}33$ erhalten wir

$$\ln\pi = 6{,}659, \qquad \pi = 780.$$

Das optimale Druckverhältnis liegt also für den CARNOT-Prozeß bei sehr hohen Werten, was zusätzliche Anforderungen bei der technischen Realisierung mit sich bringt. Sollen niedrige Druckwerte eingehalten werden, so ist es zweckmäßiger, nach dem isotherm-isobaren Kreisprozeß zu fahren.

1.2.12. Gasturbine im Joule-Prozeß

Als stationäre Wärmekraftanlage wird eine Gasturbine betrieben, deren Schaltschema aus Bild 1.2.7 hervorgeht. Der Kreislauf des Arbeitsmittels erfolge in einem geschlossenen Prozeß (Arbeitsmedium von der Umgebung stofflich getrennt). Im einzelnen laufen die folgenden Vorgänge ab:

Das aus dem Kühler austretende Medium wird im Verdichter ohne Wärmeaustausch mit der

Umgebung komprimiert und anschließend isobar erwärmt. Danach tritt es in die Turbine ein, wo es adiabatisch entspannt wird. Abschließend erfolgt isobare Rückkühlung.
Wie groß ist bei einem Gasdurchsatz $\dot{m} = 10$ kg s^{-1} die theoretische Nutzleistung? Gefordert werde ein Wirkungsgrad über 0,4. Die Temperatur, bei der das Arbeitsmittel (Helium) in den Verdichter eintritt, sei $T_{\min} = 300$ K. Wie groß muß die Temperatur $T_{\max}$ sein, bei der das Arbeitsmittel in die Turbine eintritt? Welches Verhältnis hat man zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Druck zu wählen?

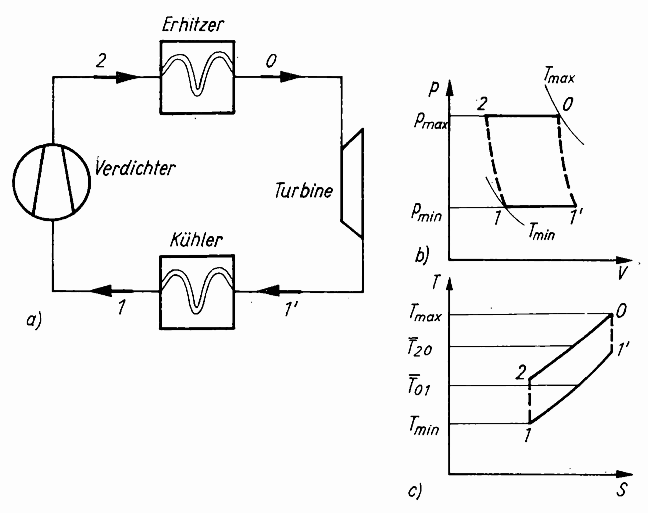


Bild 1.2.7. Gasturbinenanlage im Joule-Prozeß
a) Schaltschema, b) p,V-Diagramm, c) T,S-Diagramm

Lösung:

Es wird ein Kreisprozeß durchlaufen, der aus den folgenden Stufen besteht:

1—2 isentrope Kompression ($T_1 = T_{\min}$, $p_1 = p_{\min}$),

2—0 isobare Wärmezuführung ($T_0 = T_{\max}$, $p_2 = p_{\max}$),

0—1' isentrope Expansion,

1'—1 isobare Wärmeabführung.

Dieser Prozeß heißt Joule-Prozeß.
Die Zuführung und die Abführung thermischer Energie während der isobaren Vorgänge erfolgen nicht mehr bei konstanter Temperatur, sondern über bestimmte Temperaturbereiche $T_2 - T_0$, $T_{1'} - T_1$. Um die Entropiegleichung (1.2./13) bzw. (1.2.11./7) trotzdem anwenden zu können, wird für jeden der beiden isobaren Vorgänge *2—0* und *1'—1* eine mittlere Temperatur errechnet:

Die während eines isobaren Vorgangs ausgetauschte thermische Energie ergibt sich nach dem ersten Hauptsatz; gemäß (1.1./10) folgt

$$(\delta Q)_p = (\mathrm{d}H)_p \tag{1}$$

und daraus

$$(\Delta S)_p = \int (\mathrm{d}S)_p = \frac{1}{\bar{T}} (\Delta H)_p, \tag{2}$$

worin $\bar{T}$ den Mittelwert der Temperatur angibt.

Die Änderung der Entropie ist nach (1.2./4) und (1.2./6) durch

$$\mathrm{d}S = C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{RT}{V} \mathrm{d}V \tag{3}$$

bestimmt. Damit erhält man bei isobaren Vorgängen für das ideale Gas $\mathrm{d}V/V = \mathrm{d}T/T$, d. h.

$$(\mathrm{d}S)_p = C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} \quad \text{bzw.} \quad (\Delta S)_p = C_p \ln \frac{T_\mathrm{e}}{T_\mathrm{a}}. \tag{4}$$

Darin gibt T_a die Anfangs-, T_e die Endtemperatur des Vorgangs an. Für die Enthalpieänderung folgt nach (1.1./13)

$$(\Delta H)_p = C_p(T_\mathrm{e} - T_\mathrm{a}). \tag{5}$$

Somit ergibt sich als Mittelwert der Temperatur

$$\bar{T} = \frac{(\Delta H)_p}{(\Delta S)_p} = \frac{T_\mathrm{e} - T_\mathrm{a}}{\ln \frac{T_\mathrm{e}}{T_\mathrm{a}}}. \tag{6}$$

Für die Temperaturmittelwerte bei den isobaren Prozessen erhält man daraus unter Berücksichtigung von $T_{\max} = T_0$, $T_{\min} = T_1$

$$\bar{T}_{20} = \frac{T_{\max} - T_2}{\ln \frac{T_{\max}}{T_2}}, \qquad \bar{T}_{1'1} = \frac{T_{1'} - T_{\min}}{\ln \frac{T_{1'}}{T_{\min}}}. \tag{7}$$

Des weiteren folgt aus $S_0 - S_2 = S_{1'} - S_1$ auf Grund der für die isobaren Prozesse gültigen Gleichung (4)

$$\frac{T_{\max}}{T_2} = \frac{T_{1'}}{T_{\min}}. \tag{8}$$

Als thermischer Wirkungsgrad des Joule-Prozesses ergibt sich damit auf Grund der Entropiegleichung

$$\eta = 1 - \frac{\bar{T}_{1'1}}{\bar{T}_{20}} = 1 - \frac{T_{1'} - T_{\min}}{T_{\max} - T_2} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_2}. \tag{9}$$

Der letzten Umformung liegt (8) zugrunde.
Für die isentropen Vorgänge *1—2* und *0—1'* besteht die Adiabatengleichung nach (1.1.8./9). Daraus folgt

$$\frac{T_2}{T_{\min}} = \left(\frac{p_{\max}}{p_{\min}}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}. \tag{10}$$

Setzt man

$$\pi = \frac{p_{\max}}{p_{\min}}, \qquad \tau = \frac{T_{\max}}{T_{\min}}$$

in (8) ein, so erhält man

$$\frac{T_{\max}}{T_2} = \frac{T_{1'}}{T_{\min}} = \frac{\tau}{\pi^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}}. \tag{11}$$

Für den Wirkungsgrad folgt aus (9) und (10)

$$\eta = 1 - \frac{1}{\pi^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}}. \tag{12}$$

Er hängt bei vorgegebenem Arbeitsmittel allein vom maximalen Druckverhältnis ab. Andererseits gilt wegen (1) und (5) für die umgesetzten Energien

$$Q_{20} = H_0 - H_2 = C_p(T_{\max} - T_2), \qquad Q_{1'1} = C_p(T_{1'} - T_{\min}).$$

Für die nutzbare mechanische Arbeit je Kilomol folgt daher

$$W = Q_{20} - |Q_{1'1}| = C_p(T_{\max} + T_{\min} - T_2 - T_{1'}). \tag{13}$$

Wir setzen (8) und (11) in (13) ein und erhalten damit

$$W = C_p T_{\min} \left(\tau - \pi^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} + 1 - \tau\pi^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}}\right). \tag{14}$$

Die Ableitung dieser Größe nach dem Druckverhältnis π ergibt

$$\left(\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}\pi}\right)_\tau = C_p T_{\min} \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \left(-\pi^{-\frac{1}{\varkappa}} + \tau\pi^{\frac{1-2\varkappa}{\varkappa}}\right). \tag{15}$$

Soll dieser Ausdruck den Wert Null annehmen, so muß

$$1 = \frac{\tau}{\pi^{\frac{2\varkappa-2}{\varkappa}}} \tag{16}$$

sein. In Verbindung mit (11) ergibt sich daraus

$$T_2 = T_{1'} = \sqrt{T_{\max} T_{\min}} \tag{17}$$

bzw.

$$\pi = \tau^{\frac{\varkappa}{2(\varkappa-1)}} \tag{18}$$

als Bedingung für das Auftreten eines Maximums der mechanischen Energie in Abhängigkeit vom Druckverhältnis.

Im vorliegenden Fall ist $\varkappa = 5/3$. Aus (12) folgt daher wegen $\eta \geqq 0{,}4$

$$\pi \geqq \left(\frac{1}{0{,}6}\right)^{\frac{5}{2}} = 3{,}58.$$

Aus (18) ergibt sich

$$\pi = \left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{5}{4}} = 4{,}50.$$

Für das Druckverhältnis $\pi = 4{,}5$, d. h. für $p_{\min} = 100$ kPa, $p_{\max} = 450$ kPa, nimmt die mechanische Arbeit ein Maximum an. Auch die Bedingung für den Wirkungsgrad wird damit erfüllt: Aus (17) erhält man

$$T_{1'} = T_2 = \sqrt{1000 \cdot 300}\ \mathrm{K} = 547{,}7\ \mathrm{K},$$

aus (9) damit

$$\eta = 1 - \frac{300}{547{,}7} = 0{,}453.$$

Die Nutzleistung wird nach (13) aus

$$P = \frac{\dot{m}}{M} C_p\left(T_{\max} + T_{\min} - 2\sqrt{T_{\max} T_{\min}}\right) \tag{19}$$

berechnet, worin M die molare Masse angibt. Es folgt

$$p = \frac{10 \cdot 5}{4{,}0 \cdot 2} \cdot 8{,}314(1000 + 300 - 2 \cdot 547{,}7)\,\mathrm{kW} = 10{,}6\,\mathrm{MW}.$$

1.2.13. Zweitakt-Verbrennungsmotor (Otto-Motor)

Beim Zweitakt-Prozeß des OTTO-Motors laufen die folgenden Vorgänge ab:

1. Takt (Aufladen des Zylinders mit dem Brenngemisch und Verdichtung des Brenngemisches oder Ansaugen von Frischluft mit anschließender Verdichtung)

1—2 isentrope Kompression (von $V_1 = V_{max}$ auf $V_2 = V_{min}$),

2—3 isochore Wärmezufuhr;

2. Takt (Expansion und Austreibung der Verbrennungsgase oder Einspritzen des Brennstoffes, Zündung und Verbrennung mit anschließendem Auspuffen)

3—0 isentrope Expansion,

0—1 isochore Wärmeabführung.

In den Bildern 1.2.8a und 1.2.8b sind die Vorgänge im p, V- und im T,S-Diagramm dargestellt.

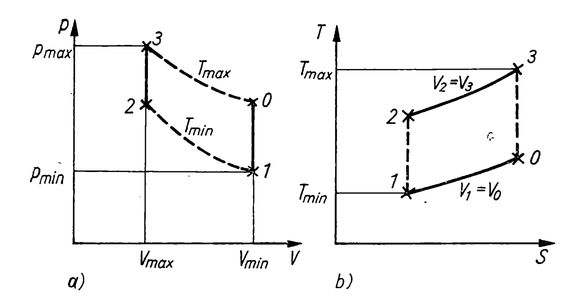


Bild 1.2.8. Zweitakt-Prozeß
a) p, V-Diagramm, b) T,S-Diagramm

Bestimmen Sie den Wirkungsgrad η des Verbrennungsmotors, wenn das Verdichterverhältnis

$$\varepsilon = \frac{V_{max}}{V_{min}} \tag{1}$$

den Wert 6 hat und das Verhältnis τ zwischen der maximalen und der minimalen Temperatur gleich 5 ist. Wie groß ist das Verhältnis π zwischen dem maximalen und dem minimalen Druck? Bestimmen Sie die nutzbare mechanische Arbeit je Umlauf für $V_{min} = 200\,\mathrm{cm}^3$, $p_{min} = 100\,\mathrm{kPa}$ sowie die Leistung bei 30 Umläufen je Sekunde. Berechnen Sie das Mitteldruckverhältnis π_m, das die nutzbare mechanische Energie im Verhältnis zur Verdrängungsarbeit $p_{min}(V_{max} - V_{min})$ bei minimalem Druck angibt. Als Arbeitsmittel werde ein ideales Gas mit dem adiabatischen Koeffizienten $\varkappa = 1{,}4$ vorausgesetzt.

Lösung:

Die isentropen Prozesse laufen ohne Energieaustausch ab. Bei den isochoren Prozessen bleibt das Volumen konstant, und nach dem ersten Hauptsatz gilt $(\delta Q)_V = \mathrm{d}U$. Man erhält daher die zugeführte thermische Energie aus der Differenz der inneren Energien:

$$Q_{23} = U_3 - U_2, \tag{2}$$

ebenso die abgeführte Wärmeenergie

$$Q_{01} = U_0 - U_1. \tag{3}$$

Für den Wirkungsgrad des Prozesses ergibt sich

$$\eta = \frac{W}{Q_{23}} = \frac{Q_{23} - |Q_{01}|}{Q_{23}} = 1 - \frac{U_0 - U_1}{U_3 - U_2}. \tag{4}$$

Für ein ideales Gas folgt wegen der Proportionalität von V und T nach (1.1.7./4)

$$\eta = 1 - \frac{T_0 - T_1}{T_3 - T_2}. \tag{5}$$

Bei den isochoren Prozessen müssen die Entropiedifferenzen $S_3 - S_2$ und $S_0 - S_1$ gleich sein. Auf Grund der Entropiedefinition nach (1.2./3) ergibt sich daraus wegen $\mathrm{d}V = 0$

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_0}{T_1}. \tag{6}$$

Hieraus erhält man den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \tag{7}$$

Für den adiabatischen Prozeß *1—2* gilt

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\varkappa-1} = \left(\frac{V_{\mathrm{min}}}{V_{\mathrm{max}}}\right)^{\varkappa-1} = \frac{1}{\varepsilon^{\varkappa-1}}. \tag{8}$$

Der Wirkungsgrad ist bei vorgegebenem Umlaufmittel nur vom Verdichterverhältnis abhängig.
Wegen $V_3 = V_2 = V_{\mathrm{min}}$ erhält man für das ideale Gas

$$\varepsilon = \frac{V_{\mathrm{max}}}{V_{\mathrm{min}}} = \frac{V_1}{V_3} = \frac{T_1 p_3}{T_3 p_1} = \frac{\pi}{\tau}. \tag{9}$$

Als Wirkungsgrad ergibt sich aus (8)

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\varkappa-1}} = 1 - \left(\frac{\tau}{\pi}\right)^{\varkappa-1}. \tag{10}$$

Die Grenze, bis zu der das Verdichterverhältnis getrieben werden kann, hängt wegen der möglichen Selbstentzündung vom Brennstoff ab.
Für das im Motorenbau zu Vergleichszwecken verwendete Mitteldruckverhältnis π_{m} folgt

$$\pi_{\mathrm{m}} = \frac{Q_{23} - |Q_{01}|}{p_{\mathrm{min}}(V_{\mathrm{max}} - V_{\mathrm{min}})} = \frac{U_3 - U_2 - |U_1 - U_0|}{p_1(V_1 - V_2)}. \tag{11}$$

Wir setzen die Abhängigkeit der inneren Energie von der Temperatur nach dem Gleichverteilungssatz ein und berücksichtigen die Verknüpfung des adiabatischen Koeffizienten $\varkappa$ mit der Anzahl f der Freiheitsgrade eines Moleküls. Damit folgt

$$\pi_{\mathrm{m}} = \frac{T_3 - T_2 - (T_0 - T_1)}{(\varkappa - 1)\, T_1 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)},$$

wofür man auf Grund von (8) und (9)

$$\pi_{\mathrm{m}} = \frac{1}{\varkappa - 1}\, \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1}\, (\varepsilon^{\varkappa-1} - 1) \left(\frac{\pi}{\varepsilon^{\varkappa}} - 1\right) \tag{12}$$

erhält.

Mit den vorgegebenen Werten folgt aus (9) $\pi = 30$. Für den Wirkungsgrad ergibt sich aus (10) $\eta = 0{,}512$, für das Mitteldruckverhältnis aus (12)

$$\pi_m = \frac{1}{0{,}4}\,\frac{6}{5}\,(6^{0{,}4} - 1)\left(\frac{30}{6^{1{,}4}} - 1\right) = 4{,}53\,.$$

Ferner ist

$$p_{min}(V_{max} - V_{min}) = 100 \cdot 10^3(30 - 1) \cdot 200 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{N\,m} = 580\ \mathrm{N\,m}$$

und daher die nutzbare mechanische Energie bei einem Umlauf

$$W = 4{,}53 \cdot 580\ \mathrm{N\,m} = 2{,}63 \cdot 10^3\ \mathrm{W\,s}\,.$$

Als Leistung folgt

$$P = 2{,}63 \cdot 30\ \mathrm{kW} = 78{,}9\ \mathrm{kW}\,.$$

1.2.14. Viertakt-Verbrennungsmotor (Diesel-Motor)

Der Viertaktmotor realisiert einen Arbeitsgang im Verlauf von zwei Kurbelumdrehungen. Dabei laufen im wesentlichen die folgenden Prozesse ab:

1. Takt (Ansaugen des Brenngemisches oder der Frischluft)

    0′—1 Wechsel des Arbeitsmittels;

2. Takt (Verdichten des Brenngemisches oder der Frischluft)

    1—2 isentrope Kompression;

3. Takt (Zündung und Verbrennung des Brenngemisches oder Einspritzen des Brennstoffs und Verbrennung, Expansion der Gase)

    2—3 isobare Wärmezuführung,

    3—0 isentrope Expansion,

    0—1 isochore Wärmeabführung;

4. Takt (Austreiben der Verbrennungsgase)

    1—0′ Wechsel des Arbeitsmittels.

Die Bilder 1.2.9a und 1.2.9b zeigen die Vorgänge im p,V- und im T,S-Diagramm.

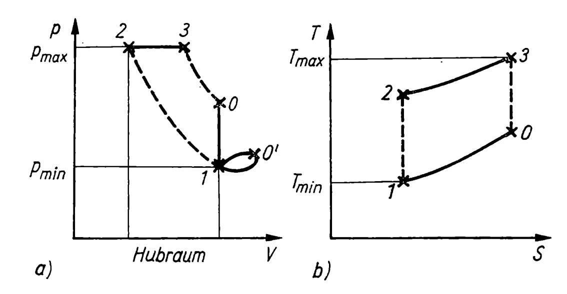


Bild 1.2.9. Viertakt-Prozeß
a) p,V-Diagramm, b) T,S-Diagramm,

Ein DIESEL-Motor wird mit dem Verdichterverhältnis $\varepsilon = 18$ betrieben. Das Verhältnis zwischen der maximalen und der minimalen Temperatur beträgt $\tau = 7$, der minimale Druck $p_1 = 100$ kPa, der Hubraum $\Delta V = V_1 - V_2 = 2400$ cm³, die Drehzahl 3000 min⁻¹. Berechnen Sie den Wirkungsgrad und die Leistung des Motors. Als Arbeitsmittel werde ideales Gas mit $\varkappa = 1{,}4$ vorausgesetzt.

Lösung:

Vorgänge, bei denen ein Wärmeaustausch stattfindet, sind die isobare Wärmezuführung *2–3* und die isochore Wärmeabführung *0–1*. Für den Wirkungsgrad erhält man daher

$$\eta = 1 - \frac{\bar{T}_{01}}{\bar{T}_{23}} = 1 - \frac{|Q_{01}|}{Q_{23}}. \tag{1}$$

Darin ist für den isochoren Prozeß *0–1* $Q_{01} = U_1 - U_2$ und damit

$$\bar{T}_{01} = \frac{U_1 - U_0}{S_1 - S_0}, \tag{2}$$

dagegen für den isobaren Prozeß *2–3* $Q_{23} = H_3 - H_2$ und damit

$$\bar{T}_{23} = \frac{H_3 - H_2}{S_3 - S_2}. \tag{3}$$

Nach Bild **1.2.9b** gilt

$$S_0 - S_1 = S_3 - S_2. \tag{4}$$

Damit folgt

$$\eta = 1 - \frac{C_V(T_0 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)}. \tag{5}$$

Wir setzen

$$\pi = \frac{p_2}{p_1}, \quad \tau = \frac{T_3}{T_1}, \quad \varepsilon = \frac{V_1}{V_2} \tag{6}$$

ein und berücksichtigen $p_2 = p_3$, $V_0 = V_1$ sowie

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}. \tag{7}$$

Damit folgt

$$\varepsilon = \pi^{\frac{1}{\varkappa}}. \tag{8}$$

Definiert man das **Einspritzverhältnis**

$$\varphi = \frac{V_3}{V_2}, \tag{9}$$

so folgt aus (6) und (7)

$$\varphi = \frac{\tau}{\pi^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}}} \tag{10}$$

und damit nach (5) für den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 - \frac{\varphi^\varkappa - 1}{\varkappa\varepsilon^{\varkappa-1}(\varphi - 1)}. \tag{11}$$

Für das Mitteldruckverhältnis

$$\pi_m = \frac{W}{p_{min}\,\Delta V}, \tag{12}$$

worin $W = Q_{23} - |Q_{01}|$ die mechanische Arbeit, $\Delta V = V_1 - V_2$ den Hubraum bezeichnen, ergibt sich

$$\pi_m = \frac{\varkappa\varepsilon^{\varkappa}(\varphi - 1)\,\varepsilon(\varphi^{\varkappa} - 1)}{(\varkappa - 1)(\varepsilon - 1)}. \tag{13}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir aus (8) $\pi = 57{,}2$, aus (10) $\varphi = 2{,}2$, aus (11)

$$\eta = 1 - \frac{2{,}2^{1,4} - 1}{1{,}4 \cdot 18^{0,4} \cdot 1{,}2} = 0{,}622,$$

aus (13)

$$\pi_m = \frac{1{,}4 \cdot 18^{1,4} \cdot 1{,}2 - 18(2{,}2^{1,4} - 1)}{0{,}4 \cdot 17} = 8{,}79.$$

Ferner erhält man

$$p_{min}\,\Delta V = 100 \cdot 10^3 \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{N m} = 240\ \text{J}.$$

Als nutzbare mechanische Energie bei einem Viertakt folgt

$$W = 8{,}79 \cdot 240\ \text{J} = 2{,}11\ \text{kJ}.$$

Da sich ein Viertakt aus zwei Kurbelumdrehungen zusammensetzt, folgt für die Leistung

$$P = \frac{3000}{2 \cdot 60} \cdot 2{,}11\ \text{kW} = 52{,}7\ \text{kW}.$$

A Aufgaben

A 1.2.1. Ein Liter Argon wird mit einem Liter Sauerstoff gemischt. Die Temperatur beträgt für beide Gase 0 °C und ändert sich nicht. Beide Gase stehen unter dem Druck 100 kPa bei Beginn des Prozesses. Am Ende des Prozesses beträgt der Druck für das Gemisch 100 kPa. Wie ändert sich die Entropie?

A 1.2.2. Wie ändert sich die Entropie bei einem CARNOTschen Kreisprozeß zwischen 300 und 500 K, wenn die Leistung 35 kW, die Anzahl der Umläufe 15 min^{-1} beträgt?

A 1.2.3. Zur Verflüssigung von 1 kg Eis bei 0 °C ist die Wärmemenge 335 kJ erforderlich. Berechnen Sie die Entropiezunahme.

A 1.2.4. Wie verändern sich die Entropie und die Enthalpie des Wassers bei der Verdampfung unter Normdruck 101,3 kPa? (Verdampfungswärme 2,26 MJ kg^{-1})

A 1.2.5. Wasser von 150 °C wird unter Sättigungsdruck 477 kPa verdampft. Welche Energiezuführung ist je Kilogramm erforderlich, wenn das Medium im Anschluß an die Verdampfung Arbeit verrichten soll, wobei sich der Druck um 120 kPa verringert. Das spezifische Volumen des Dampfes beträgt 0,39 $\text{m}^3\,\text{kg}^{-1}$, die Verdampfungswärme 2,11 MJ kg^{-1}.

A 1.2.6. Ein Kilomol eines zweiatomigen Gases wird bei konstantem Volumen von 30 °C auf 40 °C erwärmt. Wie verändert sich die Entropie des idealen Gases, wenn keine Oszillation vorliegt?

A 1.2.7. Ein Gas wird in einem isothermen Prozeß komprimiert. Die Temperatur betrage 400 K, die Volumenabnahme 5 m^3, der Druck 200 kPa. Wie verändert sich die Entropie des Gases?

A 1.2.8. Ein Kilomol eines idealen Gases dehnt sich reversibel auf das doppelte Volumen aus. Berechnen Sie die mechanische Arbeit, die zugeführte Wärmeenergie, die Entropieänderung, wenn der Prozeß a) isotherm, b) adiabatisch, c) bei konstantem Druck erfolgt.

A 1.2.9. Welchen Wirkungsgrad hat eine ideale Dampfmaschine, die nach dem CARNOT-Prozeß zwischen 20 °C und 100 °C arbeitet?

A 1.2.10. Durch Kopplung einer Quecksilber- mit einer Wasserdampfturbine läßt sich ein Aggregat herstellen, das zwischen 535 °C und 35 °C arbeitet. Wie groß ist für dieses der ideale Wirkungsgrad?

A 1.2.11. Bestimmen Sie aus dem MOLLIER-Diagramm für Luft die Werte der Zustandsfunktionen H, S, U, F, G, bezogen auf ein Kilogramm, für 4 MPa Druck und 20 °C Temperatur. Wie groß ist das spezifische Volumen?

A 1.2.12. Schätzen Sie aus den Werten für 20 °C und 50 °C nach dem MOLLIER-Diagramm für Luft die molare Wärmekapazität bei 10 MPa Druck ab.

A 1.2.13. Begründen Sie in Verbindung mit dem ersten Hauptsatz den Ausdruck „Verdampfungsenthalpie" für die Verdampfungswärme bei der Erzeugung von Dampf unter Sättigungsdruck.

A 1.2.14. Wasser von 200 °C hat den Sättigungsdruck 1560 kPa. Dabei beträgt sein spezifisches Volumen $1{,}16 \cdot 10^{-3}$ $m^3\,kg^{-1}$, das seines Dampfes 0,127 $m^3\,kg^{-1}$. Es wird die Verdampfungsenthalpie 1,94 MJ kg^{-1} gemessen. Bei der Erzeugung des gesättigten Dampfes muß sich dieser gegen den äußeren Druck vom Volumen des Wassers auf das des Dampfes ausdehnen. Berechnen Sie, welchen Anteil diese Verdrängungsarbeit an der Verdampfungswärme ausmacht.

A 1.2.15. Leiten Sie aus der Forderung, daß die gemischten partiellen Ableitungen zweiter Ordnung von der Reihenfolge der Differentiation unabhängig sein müssen, die Beziehungen zwischen den konjugierten Variablen der thermodynamischen Potentiale ab.

A 1.2.16. Welche Beziehung ergibt sich zwischen dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α, dem linearen Druckkoeffizienten β und der Kompressibilität $\varkappa$ unter der Voraussetzung einer allgemeinen Verknüpfung $f(p, V, T) = 0$? Die drei Größen sind durch

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad \varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

definiert.

A 1.2.17. Wie groß sind α, β, $\varkappa$ für das ideale Gas bei 0 °C und 101,3 kPa (Normzustand)?

A 1.2.18. Leiten Sie aus den thermodynamischen Potentialen die Beziehung zwischen C_p und C_V sowie zwischen α und β ab.

A 1.2.19. 60 l Druckluft von 20 MPa und 20 °C werden isotherm auf 100 kPa entspannt. Wie ändern sich die Entropie und das isotherme Arbeitsvermögen? ($M = 29$)

A 1.2.20. Ein Dampfspeicher enthält Wasser von 250 °C und gesättigten Dampf. Bei der Dampfentnahme sinkt die Temperatur auf 150 °C. Berechnen Sie aus der Entropieänderung den Anteil des Wassers im Speicher, der als Dampf neu gebildet wird. (Verdampfungswärme bei 150 °C 2,11 MJ kg^{-1})

A 1.2.21. Luft von 40 °C enthält Wasserdampf mit dem Partialdruck 7,5 kPa (Sättigungsdruck). Bei der adiabatischen Abkühlung auf 10 °C sinkt der Sättigungsdruck auf 1,2 kPa. Welcher Anteil des Wasserdampfes kondensiert dabei als Nebel? ($Q_V = 2{,}48$ MJ kg^{-1})

A 1.2.22. Berechnen Sie den Exergieverlust eines Wärmespeichers von 1 GJ bei 800 °C, wenn sich die Umgebung von −10 °C auf +10 °C erwärmt.

A 1.2.23. Wasserdampf von 1,5 MPa dehnt sich periodisch mit der Folgefrequenz 15 min^{-1}

aus, wobei das Volumen um 2 m^3 anwächst. Berechnen Sie die Leistung und den Exergieverlust infolge des Luftdrucks.

A 1.2.24. Berechnen Sie die Exergieverluste für 300 K Umgebungstemperatur und 100 kPa Druck, wenn einmal 5,0 MW von 2400 K auf 1500 K, das andere Mal 2,8 MW von 1600 K auf 900 K fließen.

A 1.2.25. Berechnen Sie die Exergie der inneren Energie U.

A 1.2.26. Der zweite Hauptsatz besagt, daß die Entropie einem Maximum zustrebt, wonach keine makroskopischen Veränderungen mehr eintreten. Energetische und räumliche Abgeschlossenheit wird durch $dU = 0$, $dV = 0$ definiert. Der Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß kleine reversible Änderungen $\delta S \leqq 0$ bewirken. Leiten Sie daraus eine Aussage über Druck und Temperatur in einem abgeschlossenen System ab, daß räumlich und energetisch abgeschlossen ist. Können Druck und Temperatur räumlich veränderlich sein?

A 1.2.27. Leiten Sie aus dem zweiten Hauptsatz die Extremaleneigenschaft der inneren Energie unter den Nebenbedingungen $\delta S = 0$, $\delta V = 0$ ab.

A 1.2.28. Leiten Sie die Extremaleneigenschaft der freien Energie für ein isotherm-isochores System im Gleichgewicht ab.

A 1.2.29. Leiten Sie die Extremaleneigenschaft der freien Enthalpie auf Grund des zweiten Hauptsatzes ab.

A 1.2.30. Bei exothermen Prozessen kann die Temperaturdifferenz zwischen den Produkten meist klein gehalten werden, während endotherme Reaktionen vielfach hohe Temperaturunterschiede erfordern. Begründen Sie die Zweckmäßigkeit hoher Temperaturen bei endothermen Reaktionen exergetisch. Wie sind dagegen in der Regel exotherme Prozesse zu fahren?

A 1.2.31. Leiten Sie aus der Definition der freien Energie und ihrer Eigenschaft als Potentialfunktion eine Beziehung zwischen F und $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ab. Führen Sie die gleiche Betrachtung für G und $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ durch.

A 1.2.32. Beim Durchgang von Ladungsträgern im elektrischen Feld des galvanischen Elementes ergibt sich die Arbeit durch die Gleichung $W = qE$, wobei q die elektrische Ladung, E die Spannung des Elementes angeben. Das Kupfer-Eisen-Element hat bei 0 °C die Spannung $E = 0{,}4764$ V. Die Änderung der Spannung mit der Temperatur beträgt $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ V K^{-1}. Beim Durchgang von 1 kmol zweiatomiger Ladungsträger wird die thermische Energie 69,2 MJ frei. Vergleichen Sie diesen Wert mit dem Ergebnis der Untersuchung der freien Energie nach A 1.2.31.

A 1.2.33. Berechnen Sie die nutzbare mechanische Leistung einer im isotherm-isobaren Kreisprozeß zwischen 300 K und 1500 K mit Helium betriebenen Anlage, wenn das Druckverhältnis nicht über 30 anwachsen darf und der Gasdurchsatz 50 kg s^{-1} beträgt.

A 1.2.34. Das Druckverhältnis einer im JOULE-Prozeß laufenden Maschine sei auf 150 begrenzt. Welche Grenze ergibt sich für den Wirkungsgrad? (Umlaufsmittel Luft mit $\varkappa = 1{,}4$)

A 1.2.35. Eine Gasturbine läuft im JOULE-Prozeß zwischen 300 und 1200 K. Wie groß ist der relative Leistungsabfall, wenn die optimalen Bedingungen nicht eingehalten werden und die isentrope Komprimierung fünfzig Kelvin vor der optimalen Temperatur beendet wird?

A 1.2.36. Eine im CARNOT-Prozeß arbeitende Kältemaschine wird zwischen 200 und 300 K betrieben. Berechnen Sie das Druckverhältnis π_T bei der isothermen Zustandsänderung, wenn das maximale Druckverhältnis $\pi = 15$ beträgt. Wie groß ist die Leistungsziffer η? Umlaufmittel sei ein ideales Gas mit $\varkappa = 1{,}4$.

A 1.2.37. Wie groß muß die Leistungsziffer einer Wärmepumpe sein, wenn die zur Bereitstellung der Antriebsleistung erforderliche Energie nicht größer sein soll als die bei der direkten Beheizung? Der Wirkungsgrad der CARNOT-Maschine sei $\eta_C = 0{,}4$, der des Ofens bei direkter Beheizung $\eta_O = 0{,}85$.

A 1.2.38. Welchen Wirkungsgrad hat ein OTTO-Motor mit dem Mitteldruckverhältnis 8 und dem Verdichterverhältnis 5,5, wenn als Umlaufmittel ideales Gas mit dem adiabatischen Koeffizienten 1,4 vorausgesetzt wird? Wie groß ist das Druckverhältnis?

A 1.2.39. Wie groß ist die Leistung eines OTTO-Motors mit dem Mitteldruckverhältnis 8, dem Hubraum 1000 cm³, dem minimalen Druck 100 kPa, wenn die Drehzahl 2400 min^{-1} beträgt?

A 1.2.40. Vergleichen Sie den Wirkungsgrad eines OTTO-Motors mit dem eines DIESEL-Motors bei übereinstimmendem Verdichterverhältnis.

A 1.2.41. Vergleichen Sie den Wirkungsgrad des OTTO-Motors mit dem des DIESEL-Motors bei übereinstimmendem maximalem Druck- und maximalem Temperaturverhältnis.

A 1.2.42. Berechnen Sie den Wirkungsgrad und das Mitteldruckverhältnis eines DIESEL-Motors für das maximale Druckverhältnis $\pi = 50$ und den maximalen Temperaturquotienten $\tau = 6$. Der adiabatische Koeffizient sei $\varkappa = 1{,}4$.

A 1.2.43. Wie groß sind der Wirkungsgrad und das Mitteldruckverhältnis für einen DIESEL-Motor mit dem Verdichterverhältnis $\varepsilon = 64$ und dem Einspritzverhältnis $\varphi = 1{,}6$?

1.3. Statistisches Modell der Energiezustände

E Einführung

Phasenraum

Das Verhalten der Teilchen eines makroskopischen Systems wird durch die Koordinaten q_i der **Lage** und $\dot{q}_i$ der Geschwindigkeit dargestellt. Anstelle der Geschwindigkeitskomponenten werden allgemein **Impulskoordinaten** p_i verwendet.
Ein **einzelnes Teilchen** wird in seiner Lage durch die Koordinaten $x = q_1$, $y = q_2$, $z = q_3$ beschrieben. Die Gesamtheit aller seiner Lagekoordinaten umfaßt den **dreidimensionalen Lageraum**. Der Impuls eines Teilchens ist durch die Koordinaten $m\dot{q}_1 = p_1$, $m\dot{q}_2 = p_2$, $m\dot{q}_3 = p_3$ des dreidimensionalen **Impulsraumes** festgelegt. Die Gesamtheit aller Lagekoordinaten q_1, q_2, q_3 *und* Impulskoordinaten p_1, p_2, p_3 *eines* Teilchens heißt **μ-Raum**.
Die Anzahl der frei wählbaren Koordinaten eines Systems heißt **Zahl der Freiheitsgrade**. Der **Bildpunkt** eines Teilchens im sechsdimensionalen μ-Raum hat sechs Freiheitsgrade.
Die Zusammenfassung der Lage- und Impulskoordinaten wird als **Phasenraum** definiert. Phasenraum des einzelnen Massenpunktes ist der μ-Raum.
Bei der Veränderung der Lage und des Impulses eines Teilchens durchläuft dessen Bildpunkt im μ-Raum eine Kurve

$$q_i = q_i(t), \qquad p_i = p_i(t) \qquad (i = 1, 2, 3).$$

Sie heißt **Phasentrajektorie.**
Für die statistischen Untersuchungen der Thermodynamik erweist es sich als zweckmäßig, die Gesamtheit aller Lage- und Impulskoordinaten der Teilchen des Systems

$$q_1, q_2, q_3, q_4, \ldots; \qquad p_1, p_2, p_3, p_4, \ldots$$

in einem hochdimensionalen Phasenraum zusammenzufassen. Er heißt **Γ-Raum.**

Beispiel 1.3.1. **Γ-Raum**

Ein Kilomol eines Gases enthält $\{N_A\} = 6{,}02 \cdot 10^{26}$ Teilchen. Handelt es sich um einatomige Moleküle eines Gases, z. B. um Helium, so umfaßt der Γ-Raum $6\{N_A\}$, das sind $3{,}6 \cdot 10^{27}$, Dimensionen. Bei mehratomigen Molekülen kommen Freiheitsgrade der Rotation und der Oszillation hinzu. Dementsprechend vergrößert sich die Anzahl der Dimensionen. Das gilt auch für den μ-Raum des einzelnen Teilchens.

Interteilung des Phasenraumes in Mikrozellen

ur Charakterisierung des Zustandes eines Systems wird jede der Größen $q_1, q_2, \ldots;$ $_1, p_2, \ldots$ in Intervalle $dq_1, dq_2, \ldots; dp_1, dp_2, \ldots$ unterteilt. Ein Gesichtspunkt bei ieser Unterteilung kann z. B. die erforderliche oder mögliche Meßgenauigkeit sein. Iit der Unterteilung der Größen erfolgt eine Unterteilung des Phasenraumes in Iikrozellen der Größe

$$d\Gamma = dq_1\, dq_2 \ldots dp_1\, dp_2 \ldots \tag{1}$$

eder Mikrozelle ist ein Mikrozustand zugeordnet, d. h., jede Mikrozelle charakteriiert einen bestimmten Zustand der Teilchen nach Lage und Impuls innerhalb estimmter, von den Abmessungen der Zelle abhängiger Toleranzgrenzen.

Beispiel 1.3.2. **Mikrozustände bei unscharfer Abgrenzung**

Der Wasserstand eines Sees werde durch die Bewegung zweier Bojen von je einem Kilogramm Masse beobachtet. Das System besteht somit aus zwei Teilchen, die je einen Freiheitsgrad der Lage und des Impulses besitzen. q_1 und q_2 seien die Lagekoordinaten der Bojen, die den Wasserstand angeben. Ihr Steigen und Fallen werde durch die Impulskoordinaten p_1 und p_2 charakterisiert. Es liegt somit ein Phasenraum mit vier Dimensionen vor.
Wasserstand und Tendenz seien durch je fünf Eigenschaften charakterisiert: < 1 m sehr niedrig, 1 m bis 2 m niedrig, 2 m bis 3 m normal, 3 m bis 4 m hoch, > 4 m sehr hoch; $> 1{,}50$ kg m h^{-1} stark steigend, 0,50 kg m h^{-1} bis 1,50 kg m h^{-1} steigend, $-0{,}50$ kg m h^{-1} bis 0,50 kg m h^{-1} gleichbleibend, $-1{,}50$ kg m h^{-1} bis $-0{,}50$ kg m h^{-1} fallend, $< -1{,}50$ kg m h^{-1} stark fallend.
Der Phasenraum umfaßt hiernach $5^4 = 625$ Mikrozellen. Jede dieser Zellen hat die Größe (die Randzellen seien entsprechend begrenzt)

$$d\Gamma = dq_1\, dq_2\, dp_1\, dp_2 = 1\ \text{m} \cdot 1\ \text{m} \cdot 1\ \text{kg m h}^{-1} \cdot 1\ \text{kg m h}^{-1} = 1\ \text{m}^4\, \text{kg}^2\, \text{h}^{-2}.$$

iouvillesches Theorem

)as Verhalten eines Systems aus sehr vielen Molekülen wird mit den Mitteln der ıathematischen Statistik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung untersucht. Dazu ;t es erforderlich, die Zustände gleicher Wahrscheinlichkeit zu definieren.
ei der Unterteilung des dreidimensionalen Raumes kann man davon ausgehen, daß ellen gleicher Größe gleichberechtigt sind. Die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes eilchen in einem Element des dreidimensionalen Raumes anzutreffen, ist daher roportional der Größe dieser Zelle. Das bedeutet, daß bei hinreichend langdauernder eobachtung die Aufenthaltsdauer des Teilchens in der Zelle ihrer Größe proportioal ist.
ür die Zellen des hochdimensionalen Phasenraumes aus Lage- und Impulskoordinaten

wird die Untersuchung über die Wahrscheinlichkeit der Belegung gleich großer Phasenzellen wie folgt geführt: Im Phasenraum wird eine Mikrozelle $\delta\Gamma$ abgegrenzt. Sie muß nicht mit einer der durch Unterteilung des Phasenraumes entstehenden Zellen $\mathrm{d}\Gamma$ identisch sein.
Ein Bildpunkt in der Zelle $\delta\Gamma$ charakterisiert einen Phasenzustand, benachbarte Bildpunkte in der Zelle benachbarte Phasenzustände. Faßt man diese Bildpunkte als Anfangszustände auf, so bewegen sie sich mit der Zeit durch den Phasenraum und charakterisieren damit Folgen von Zuständen zu voneinander abweichenden Anfangsbedingungen. Die Bildpunkte der verschiedenen Zustände können somit in eine Mikrozelle eintreten und sie auf ihrem Weg längs einer Phasentrajektorie wieder verlassen Das bedeutet, daß die Bildpunkte als strömender Stoff aufgefaßt werden können. Man kann die Anzahl der Bildpunkte bestimmen, die in eine durch Unterteilung des Phasenraumes entstandene Mikrozelle $\mathrm{d}\Gamma$ einströmen, und man kann die wieder herausströmenden Bildpunkte abzählen. Ebenso kann man die Verformung einer von einer Menge Bildpunkte gebildeten Mikrozelle $\delta\Gamma$ bei ihrem Weg durch den Phasenraum untersuchen. Wenn die Teilchen des thermodynamischen Systems den Gesetzen der **klassischen** Physik unterliegen, ergibt sich, daß sich die Bildpunkte der Phasenzustände wie eine inkompressible Flüssigkeit verhalten (vgl. Problem 3.1.3.). Eine mit Bildpunkten gleichmäßig dicht belegte Zelle $\delta\Gamma$ des Phasenraumes verändert bei ihrer Bewegung durch den Phasenraum zwar ihre Form. Ihre Größe ist jedoch unveränderlich:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\delta\Gamma}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{Strömung}} = 0. \tag{2}$$

Mit der Zeit werden alle Mikrozellen $\mathrm{d}\Gamma$ des Phasenraumes von der Strömung eines Elementes $\delta\Gamma$ von Bildpunkten durchlaufen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist der Größe $\mathrm{d}\Gamma$ der Mikrozelle proportional. Das bedeutet:

Ereignissen, die im Phasenraum durch gleich große Mikrozellen repräsentiert werden, kommt die gleiche Wahrscheinlichkeit zu (Theorem von **Liouville**).

Makrozustand

Die einzelnen Teilchen eines einheitlichen Gases müssen als voneinander nicht unterscheidbar angesehen werden. Ein Mikrozustand mit individueller Festlegung der Lage und des Impulses für jedes Einzelteilchen ist daher nicht meßbar. Meßbar ist dagegen die Verteilung der Teilchen auf die Elemente des Lage- und des Impulsraumes. Eine derartige Verteilung heißt **Makrozustand**.
Ein Makrozustand wird durch eine Vielzahl von Mikrozuständen realisiert, die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß Teilchen gegenseitig vertauscht werden. Bei gleich großen Mikrozellen ist nach dem Theorem von LIOUVILLE die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten eines Makrozustandes proportional der Anzahl der Mikrozellen, die einen Makrozustand repräsentieren. Aus der Anzahl der Mikrozustände eines Makrozustandes läßt sich deshalb die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Makrozustandes abzählen.
Die Anzahl der Mikrozustände, durch die ein Makrozustand bzw. eine Verteilung der Teilchen dargestellt werden kann, wird als **statistisches Gewicht** W dieser Verteilung bezeichnet. W ist eine positive ganze Zahl.
Zur Charakterisierung eines Makrozustandes unterteilt man wie in Beispiel 1.3.2 die betrachtete Zustandsgröße in Intervalle und gibt die Belegung jedes Intervalles mit

Teilchen an. Es sei l die Anzahl der Meßbereiche, N_1 die Anzahl der Teilchen, die auf den ersten Meßbereich fallen, N_2 die Anzahl der Teilchen im zweiten Meßbereich, usw. Es bedeutet

$$N = \sum_{i=1}^{l} N_i \tag{3}$$

die Gesamtzahl der Teilchen.

Die zum gleichen Makrozustand $N_1, N_2, \ldots, N_l$ gehörenden Mikrozustände unterscheiden sich dadurch, daß identische Teilchen aus verschiedenen Meßintervallen untereinander vertauscht werden. Dabei ändern sich die Belegungszahlen nicht.

Anschaulich kann man sich vorstellen, daß die N Teilchen nacheinander auf die einzelnen Meßbereiche verteilt werden. Dabei tritt N_1-mal das Ereignis A_1 ein, daß ein Teilchen auf den ersten Meßbereich fällt, N_2-mal das Ereignis A_2, daß ein Teilchen auf den zweiten Meßbereich fällt usw. Die Vertauschung zweier identischer Teilchen aus verschiedenen Meßbereichen bedeutet, daß zwei verschiedene Ereignisse A_i und A_j in der Folge vertauscht werden. Zu bestimmen ist die Anzahl der Folgen, in denen N_1-mal A_1, N_2-mal A_2 usw. eintritt. Nach den Grundregeln der Kombinatorik bedeutet das, die Anzahl der Permutationen mit Wiederholungen von l verschiedenen Elementen mit den Häufigkeiten $N_1, N_2, \ldots, N_l$ zu bestimmen. Hierfür erhält man das statistische Gewicht

$$W(N_1, N_2, \ldots, N_l) = P_N(N_1, N_2, \ldots, N_l) = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_l!}. \tag{4}$$

Beispiel 1.3.3. **Statistisches Gewicht einer Lageverteilung**

Die beiden Teilchen nach Beispiel 1.3.2 seien voneinander nicht zu unterscheiden. Es seien nicht fünf wie in Beispiel 1.3.2, sondern nur drei Lagen

$$q_1 = 1, 2, 3, \qquad q_2 = 1, 2, 3 \qquad \text{(m über dem Grund)}$$

möglich. Impulse seien ohne Interesse.

Der „Phasenraum" umfaßt in diesem Falle nur zwei Dimensionen. Damit ergeben sich die Makro- und Mikrozustände nach der Tab. zu 1.3. und Bild 1.3.1. Die drei Makrozustände mit zwei Teilchen in einer Zelle besitzen das statistische Gewicht 1, die drei Makrozustände mit Teilchen in verschiedenen Zellen dagegen das statistische Gewicht 2.

Tabelle zu 1.3. Makro- und Mikrozustände zweier Teilchen

Bezeichnung der Zelle	Belegung mit Teilchen					
1	1	1	—	—	—	2
2	1	—	2	1	—	—
3	—	1	—	1	2	—
Bezeichnung des Makrozustandes	1, 1, 0	1, 0, 1	0, 2, 0	0, 1, 1	0, 0, 2	2, 0, 0
Realisierung durch Mikrozustände	q_1 q_2 1 2 2 1	q_1 q_2 1 3 3 1	q_1 q_2 2 2	q_1 q_2 2 3 3 2	q_1 q_2 3 3	q_1 q_2 1 1
Statistisches Gewicht	2	2	1	2	1	1

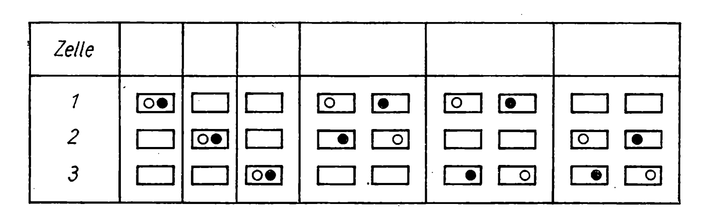


Bild 1.3.1. Charakterisierung der Makrozustände zweier Teilchen

Stirlingsche Formel

Zur genäherten Berechnung von Ausdrücken der Form $N_0!$ für Werte $N_0 \gg 1$ logarithmiert man

$$\ln N_0! = \ln N_0 + \ln (N_0 - 1) + \cdots + \ln 2 + \ln 1$$

und deutet die Intervallabstände $N = 1$ als Differentiale $\mathrm{d}N$:

$$\ln N_0! \approx \int_1^{N_0} \ln N \, \mathrm{d}N. \tag{5a}$$

Durch Ausführung der Integration ergibt sich die Näherungsformel

$$\ln N_0! \approx [N(\ln N - 1)]_1^{N_0} = N_0(\ln N_0 - 1). \tag{5}$$

Sie ist für Untersuchungen mit Werten für N_0 in der Größenordnung 10^{26} ausreichend. Etwas genauer als (5) ist die **Stirlingsche Formel**

$$\boxed{\ln N! \approx N(\ln N - 1) + \ln \sqrt{N} + \ln \sqrt{2\pi}}\,. \tag{6}$$

Grundlagen der Boltzmann-Statistik

Die Teilchen des Gases seien voneinander unabhängig. In diesem Falle können die verschiedenen Zustände des Systems im μ-Raum des einzelnen Teilchens definiert werden. $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ seien die Energien im μ-Raum. Untersucht wird die Belegung $N_1, N_2, \ldots$ dieser Zustände mit Teilchen. Dabei müssen das Gesetz (3) von der Erhaltung der Teilchenzahl und der Energiesatz in der Form

$$U = \sum_{i=1}^{l} N_i \varepsilon_i \tag{7}$$

erfüllt sein. Im Gleichgewichtszustand nimmt $W(N_1, N_2, \ldots)$ ein Maximum an. Anstelle W kann auch $\ln W$ zu einem Maximum gemacht werden:

$$\delta \ln W = \delta \ln \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_l!} = 0. \tag{8}$$

Aus (8) folgt

$$\delta \ln N! - \delta \ln N_1! - \delta \ln N_2! - \cdots - \delta \ln N_l! = 0.$$

Die Näherungsformel (5) führt auf

$$\delta N(\ln N - 1) - \delta N_1(\ln N_1 - 1) - \delta N_2(\ln N_2 - 1) - \cdots = 0. \tag{8a}$$

Die Variationen δN bzw. δN_i können als Differentiale behandelt werden. Wegen

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 + \cdots = 0$$

ergibt sich aus (8a), wenn man (3) berücksichtigt,

$$\ln N \sum_{i=1}^{l} \delta N_i - \sum_{i=1}^{l} \ln N_i \, \delta N_i = 0$$

und daraus

$$\sum_{i=1}^{l} \ln \frac{N_i}{N} \, \delta N_i = 0. \tag{9}$$

Von den l Größen δN_i sind wegen der beiden Nebenbedingungen (3) und (7) nur $l - 2$ frei wählbar. Um zwei weitere frei wählbare Größen zu erhalten, wird (3) mit dem Parameter α, (9) mit dem Parameter β multipliziert. α und β heißen **Lagrangesche Multiplikatoren**. Durch Variation der Besetzungszahlen entsteht aus (3)

$$\alpha \sum_{i=1}^{l} \delta N_i = 0, \tag{10}$$

aus (7)

$$\beta \sum_{i=1}^{l} \varepsilon_i \, \delta N_i = 0. \tag{11}$$

Addiert man (10) und (11) zu (9), so entsteht

$$\sum_{i=1}^{l} \left(\ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0. \tag{12}$$

Die Numerierung der Besetzungszahlen N_i kann so festgelegt werden, daß die infolge (3) und (9) abhängig gewordenen Variationen die Indizes 1 und 2 tragen. Die LAGRANGEschen Multiplikatoren α und β werden so gewählt, daß die beiden Gleichungen

$$\ln \frac{N_i}{N} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \qquad (i = 1, 2) \tag{13a}$$

gelten. In (12) sind damit nur noch frei wählbare Variationen enthalten. Sie können z. B. bis auf $\delta N_3 \neq 0$ sämtlich gleich Null gesetzt werden, so daß (13a) auch für $i = 3$ gilt. Dieses Verfahren läßt sich sukzessive fortsetzen. Allgemein folgt damit (13a) für $i = 1, 2, 3, \ldots, l$. Hierfür kann man auch

$$N_i = N \, \mathrm{e}^{-(\alpha + \beta \varepsilon_i)} \tag{13}$$

schreiben.

Setzt man (13) in (3) ein, so erhält man für den Multiplikator α

$$\mathrm{e}^{-\alpha} \sum_{i=1}^{l} \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_i} = 1 \quad \text{bzw.} \quad \mathrm{e}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{l} \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_i}. \tag{14}$$

Die Größe

$$\boxed{Z = \sum_{i=1}^{l} \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_i}} \tag{15}$$

heißt **Zustandssumme**. Mit dieser ergibt sich als **Verteilungsformel für den Gleichgewichtszustand**

$$N_i = N \frac{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}. \tag{16}$$

Nach (4) erhält man unter Berücksichtigung der Näherungsformel (5)

$$\ln W = \ln \frac{N!}{N_1! \dots N_l!} = N(\ln N - 1) - \sum_{i=1}^{l} N_i(\ln N_i - 1) \tag{17}$$

und daraus wegen der Erhaltung der Teilchenzahl nach (3)

$$\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^{l} N_i \ln N_i .$$

Hierin kann man das Verteilungsgesetz (16) einsetzen, womit

$$\ln W = \sum_{i=1}^{l} \beta N_i \varepsilon_i + N \ln Z \tag{18}$$

folgt. Führt man in (18) die innere Energie

$$U = \sum_{i=1}^{l} N_i \varepsilon_i \tag{19}$$

ein, ergibt sich

$$\ln W = \beta U + N \ln Z. \tag{20}$$

Boltzmannsche Gleichung

Die BOLTZMANNsche Gleichung verknüpft die Entropie S mit dem statistischen Gewicht W der Gleichgewichtsverteilung. Entsprechend ihrer Definition nach (1.2./4) ist die Entropie eine additive Größe. Die Entropie zweier voneinander unabhängiger Systeme ist daher gleich der Summe der Einzelentropien S_1 und S_2:

$$S = S_1 + S_2. \tag{21a}$$

Andererseits ist das statistische Gewicht W eines aus zwei unabhängigen Teilzuständen mit den Gewichten W_1 und W_2 zusammengefaßten Zustandes nach den Grundgesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung gleich dem Produkt der statistischen Gewichte

$$W = W_1 \cdot W_2. \tag{21b}$$

Eine Funktion zwischen S und W, die die nach (21a) und (21b) geforderten Eigenschaften hat, ist

$$\boxed{S = k \ln W}, \tag{21}$$

worin k ein noch zu bestimmender Faktor ist. (21) heißt **Boltzmannsche Gleichung**. Wird die BOLTZMANNsche Gleichung (21) in (20) eingesetzt, so erhält man

$$S = k\beta U + kN \ln Z. \tag{22}$$

Die Entropie ist nach dem ersten Hauptsatz in der Form (1.2./8) eine Funktion der inneren Energie U und des Volumens V. Nach (1.2./8b) gilt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}. \tag{23}$$

Aus (22) erhält man

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\beta}\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_V = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\beta}\,\frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V}. \tag{24}$$

Ferner folgt aus (22)

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\beta} = kU + k\beta\frac{\partial U}{\partial \beta} + \frac{kN}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}. \tag{25}$$

Die Zustandssumme kann nach dem LAGRANGEschen Parameter β abgeleitet werden:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum_{i=1}^{l} \varepsilon_i\, \mathrm{e}^{\beta\varepsilon_i} = -Z\sum_{i=1}^{l} N_i\varepsilon_i = -\frac{ZU}{N}. \tag{26}$$

Der erste und der dritte Summand in (25) heben sich somit heraus. Es ergibt sich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = k\beta, \tag{27}$$

d. h. in Verbindung mit (23)

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}. \tag{28}$$

Für k erhält man aus speziellen Betrachtungen (vgl. 1.3.8.)

$$\boxed{k = \frac{R}{N_A} = \frac{8{,}314\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}}}{6{,}022\cdot 10^{26}\ \mathrm{kmol^{-1}}} = 1{,}381\cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}}. \tag{29}$$

Darin bedeutet R die universelle Gaskonstante, N_A die AVGADROsche Konstante, k heißt **Boltzmann-Konstante,** (29) BOLTZMANNsche Gleichung.

Gibbssches Energieverteilungsgesetz, Zustandssumme, freie Energie

Setzt man (28) in die Verteilungsformel (16) für den Gleichgewichtszustand ein, so erhält man

$$\boxed{N_i = N\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\mathrm{d}N = \frac{N\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{kT}}}{Z}\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p}. \tag{30}$$

(30) heißt **Gibbssches Energieverteilungsgesetz.** $\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p$ bezeichnet darin eine Phasenzelle nach (1).

Aus (20) ergibt sich

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln Z . \tag{31}$$

Vergleicht man diese Beziehung mit der Definition $F = U - TS$ der freien Energie, so folgt

$$\boxed{F = -NkT \ln Z} . \tag{32}$$

Aus der Zustandssumme läßt sich somit die freie Energie bestimmen, woraus nach den in 1.2. abgeleiteten Formeln sämtliche Zustandsfunktionen des thermodynamischen Systems abgeleitet werden können. Erfolgt die Betrachtung im hochdimensionalen Γ-Raum, so ist mit nur einem Teilchen zu rechnen und daher in (31) und (32) $N = 1$ zu setzen.



Probleme

1.3.1. Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

Reiner Sauerstoff habe die Temperatur 400 K. Der Druck betrage 200 kPa. Berechnen Sie die Anzahl der Moleküle in 1 mm³ mit einer Geschwindigkeit zwischen 300 und 310 m s⁻¹.

Lösung:

Die Problemstellung entspricht der Aufgabe, für ein System aus nur einem Teilchen die Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, dieses im angegebenen Geschwindigkeitsbereich anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeit ist durch das GIBBSsche Energieverteilungsgesetz (1.3./30) gegeben. Die Teilchen des Gases werden als voneinander unabhängig angesehen, so daß anstelle des Γ-Raumes der μ-Raum betrachtet werden kann.
Die Energie ε eines Teilchens ergibt sich aus

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \tag{1}$$

wobei m die Molekülmasse angibt.
Wenn wir die Zustandssumme Z nach (1.3./15) durch das Integral ersetzen, erhalten wir aus (1.3./30)

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \, dp_x \, dp_y \, dp_z}{\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \, dp_x \, dp_y \, dp_z} . \tag{2}$$

Die Integrationen über die Impulskomponenten sind voneinander unabhängig und ergeben den gleichen Wert. Wir können daher

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} \, dp_x \, dp_y \, dp_z = \left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} \, dp_i \right)^3 \tag{3}$$

schreiben. Transformieren wir

$$p_i = \sqrt{2mkT}\,\xi, \tag{4}$$

so folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}}\,dp_i = 2mkT \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2}\,d\xi. \tag{5}$$

Das bestimmte Integral in (5) hat den Wert $\sqrt{\pi}$. Es ergibt sich

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}}\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{\sqrt{2\pi mkT}^3}. \tag{6}$$

Die Impulse, deren Beträge p in einem bestimmten Bereich $p_0 \dots p_0 + dp$ liegen, sind im Impulsraum in einer Kugelschale der Dicke dp enthalten. Der innere Radius der Kugel ist p_0. Das Volumen der Kugelschale beträgt

$$dp_x\,dp_y\,dp_z = 4p_0^2\,dp.$$

Ferner ist

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = m^2v^2, \qquad dp_x\,dp_y\,dp_z = 4m^3v^2\,dv,$$

$$M = N_A m, \qquad R = N_A k.$$

Damit folgt aus (6)

$$\boxed{\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\,\frac{v^2\,e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}^3}\,dv = f(v)\,dv}. \tag{7}$$

(7) heißt **Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung.**
Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$\frac{dN}{N} = \frac{4\cdot 300^2\,e^{-\frac{32\cdot 300^2}{2\cdot 8{,}314\cdot 10^3\cdot 400}}}{\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{2\cdot 8{,}314\cdot 10^3\cdot 400}{33}}^3}\,10 = 1{,}39\cdot 10^{-2}.$$

Die Anzahl der Moleküle in 1 mm³ errechnet sich aus

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{200\cdot 10^3\cdot 10^{-9}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 400} = 3{,}62\cdot 10^{16}.$$

Für die Anzahl der Moleküle im angegebenen Raum mit der vorgegebenen Geschwindigkeit folgt daher

$$dN = 3{,}62\cdot 10^{16}\cdot 1{,}389\cdot 10^{-2} = 5{,}03\cdot 10^{14}.$$

1.3.2. Maximum der Verteilungsdichte, mittlerer Betrag der Geschwindigkeit, mittlere Energie

Bestimmen Sie für Wasserstoff von 0 °C die Geschwindigkeit mit der größten Verteilungsdichte, den mittleren Betrag der Geschwindigkeit und die mittlere Energie.

Lösung:

Wir legen die MAXWELL-BOLTZMANNsche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde. Durch Differentiation der Verteilung ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v \left(1 - \frac{mv^2}{2kT}\right) \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \tag{1}$$

Soll die Verteilungsdichte ein Maximum annehmen, so muß die erste Ableitung verschwinden. Das ist nur für

$$v = v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \tag{2}$$

der Fall.
Der Mittelwert der Geschwindigkeit folgt gemäß

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) \, \mathrm{d}v. \tag{3}$$

Durch Einsetzen der Verteilungsdichte nach (1.3.1./7) ergibt sich

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty v^3 \, \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \, \mathrm{d}v. \tag{4}$$

Integrale der Form

$$I_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha \, \mathrm{e}^{-\beta x^2} \, \mathrm{d}x \tag{5}$$

werden mit Hilfe der Transformation

$$y = \beta x^2 \tag{6}$$

auf die **Gammafunktion**

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-y} \, y^{z-1} \, \mathrm{d}y \tag{7}$$

zurückgeführt. Bezeichnet z eine positive ganze Zahl, so bestehen die Funktionalgleichungen

$$\Gamma(z + 1) = z!, \quad \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2z)!}{z!\, 2^{2z}} \sqrt{\pi}\,. \tag{8}$$

Im vorliegenden Fall erhalten wir aus (4) mit $\Gamma(2) = 1$

$$\boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}\,. \tag{9}$$

Die mittlere kinetische Energie ergibt sich aus

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{m}{2} \int_0^\infty v^2 f(v) \, \mathrm{d}v. \tag{10}$$

Wir setzen die Verteilungsfunktion in (10) ein und erhalten

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{m^5}{2\pi k^3 T^3}} \int_0^\infty v^4 \, e^{-\frac{mv^2}{2kT}} . \tag{11}$$

Mittels (6) und (8) folgt

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2kT}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT} . \tag{12}$$

Im vorliegenden Fall ist $M = 2{,}016$ kg kmol^{-1}, und wir erhalten

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273{,}2}{2{,}016}} \text{ m s}^{-1} = 1\,501 \text{ m s}^{-1},$$

ebenso $\bar{v} = 1\,694$ m s^{-1}, $\bar{\varepsilon} = 6{,}555 \cdot 10^{-21}$ J. Die Werte von $\overline{v^2} = \frac{2\bar{\varepsilon}}{m}$ und $\bar{v}^2$ weichen voneinander ab:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 5{,}655 \cdot 10^{-21}}{2{,}016} 6{,}02 \cdot 10^{26}} \text{ m s}^{-1} = 1\,837 \text{ m s}^{-1}.$$

1.3.3. Barometrische Höhenformel

Untersuchen Sie die Abnahme des Luftdruckes mit zunehmender Höhe infolge des Erdschwerefeldes. Dabei ist der Normzustand (273,2 K, 101,3 kPa) vorauszusetzen. Der Berechnung ist folgende Zusammensetzung der Luft zugrunde zu legen:

78,09% N_2 ($M_r = 28{,}01$), 20,95% O_2 (32,00), 0,93% Ar (39,95), 0,03% CO_2 (44,01).

Lösung:

Wir betrachten eine Säule aus einem einheitlichen Gas nach Bild 1.3.2. Die Anzahl der Teilchen in einer Schicht der Dicke dz ergibt sich aus dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz (1.3./30). Ein Gasteilchen in der Höhe z über der Erdoberfläche besitzt die potentielle Energie

$$\varepsilon = mgz . \tag{1}$$

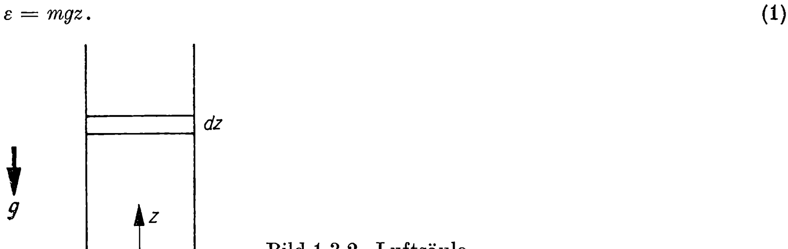


Bild 1.3.2. Luftsäule

Es tritt keine Abhängigkeit von den Impulskoordinaten auf. Damit folgt aus (1.3./30)

$$dN = N \frac{e^{-\frac{mgz}{kT_0}}}{\int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{kT_0}}} dz . \tag{2}$$

Das Integral im Nenner hat den Wert kT_0/mg, so daß wir

$$\mathrm{d}N = \frac{Nmg}{kT_0} \int\limits_0^\infty e^{-\frac{mgz}{kT_0}} \, \mathrm{d}z \tag{3}$$

erhalten.
Die Anzahl $\mathrm{d}N$ der Gasteilchen in der betrachteten Schicht ist der Dichte $\varrho(z)$ des Gases proportional. Ferner können wir

$$\frac{m}{kT} = \frac{M}{RT_0} = \frac{M}{p_0 V} = \frac{\varrho_0}{p_0} \tag{4}$$

setzen, womit sich aus (3)

$$\varrho(z) = \varrho_0 \, e^{-\frac{\varrho_0 g z}{p_0}} \tag{5}$$

ergibt. Die Faktoren vor der Exponentialfunktion sind zu einer einheitlichen Konstanten ϱ_0 zusammengefaßt. Sie hat die Bedeutung der Dichte für $z = 0$, d. h. am Erdboden. ϱ_0 ergibt nach den vorgegebenen Daten $\varrho_0 = 1{,}293$ kg m^{-3}, $M = 28{,}97$ kg kmol^{-1}. Damit folgt

$$\frac{\varrho(1\,000 \text{ m})}{\varrho_0} = \exp\left(-\frac{1{,}293 \cdot 9{,}81}{101\,300} \, 1\,000\right) = 0{,}882,$$

d. h., der Luftdruck sinkt um 11,8% auf 89,3 kPa.

1.3.4. Gleichverteilungssatz der klassischen Physik und Dulong-Petitsches Gesetz

Bestimmen Sie aus dem Gibbsschen Verteilungsgesetz die innere Energie eines festen Körpers. Berechnen Sie diese für 1 kg Eisen bei 300 K. Leiten Sie aus dem Gleichverteilungssatz die atomare Wärmekapazität der Metalle ab. Wie groß ist danach die spezifische Wärmekapazität des Eisens ($A_r = 55{,}85$, Meßwert $c_{Fe} = 0{,}452$ kJ kg^{-1} K^{-1})?

Lösung:

Die innere Energie U ist durch

$$U = N\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon \, \mathrm{d}N \tag{1}$$

gegeben. Für die Wahrscheinlichkeit, ein einzelnes Teilchen im Energiezustand ε anzutreffen, folgt

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \mathrm{d}p_x \, \mathrm{d}p_y \, \mathrm{d}p_z \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, \mathrm{d}p_x \, \mathrm{d}p_y \, \mathrm{d}p_z \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z}. \tag{2}$$

Wir setzen $\mathrm{d}N$ nach (2) in (1) ein und erhalten für den Mittelwert

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int \varepsilon \, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, \mathrm{d}p_x \, \mathrm{d}p_y \, \mathrm{d}p_z \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z}{\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, \mathrm{d}p_x \, \mathrm{d}p_y \, \mathrm{d}p_z \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z}. \tag{3}$$

Die Energie kann in den kinetischen und den potentiellen Anteil zerlegt werden. Für die kinetische Energie erhält man

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \tag{4}$$

wobei $\boldsymbol{p}(p_x, p_y, p_z)$ den Impuls des im Festkörperverband hin- und herschwingenden Teilchens angibt.
Die potentielle Energie folgt unter der Voraussetzung eines linearen Kraftgesetzes:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -\int \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = a \left(\int_0^x x \,\mathrm{d}x + \int_0^y y \,\mathrm{d}y + \int_0^z z \,\mathrm{d}z \right).$$

Durch Auswertung der Integrale folgt

$$\varepsilon_{\text{pot}} = \frac{a}{2} (x^2 + y^2 + z^2). \tag{5}$$

Definieren wir

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad x_4 = p_x, \quad x_5 = p_y, \quad x_6 = p_z,$$

so läßt sich die Energie eines Teilchens mittels

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{f} a_i x_i^2 \qquad (f = 6) \tag{6}$$

darstellen, womit kinetische und potentielle Energie wieder zusammengefaßt sind. Wir setzen (6) in (3) ein und erhalten

$$U = N\bar{\varepsilon} = N \frac{\int \sum_{i=1}^{f} a_i x_i^2 \exp\left(-\sum_{i=1}^{f} \frac{a_i x_i^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_f}{\int \exp\left(-\sum_{i=1}^{f} \frac{a_i x_i^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_f}.$$

Das Integral im Nenner läßt sich zerlegen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1^2}{kT}} \mathrm{d}x_1 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_2 x_2^2}{kT}} \mathrm{d}x_2 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_f x_f^2}{kT}} \mathrm{d}x_f.$$

Für das obere Integral folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} a_1 x_1^2 \exp\left(-\frac{a_1 x_1^2 + \cdots + a_f x_f^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_f$$

$$+ \cdots + \int_{-\infty}^{\infty} a_f x_f^2 \exp\left(-\frac{a_1 x_1^2 + \cdots + a_f x_f^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}x_f$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} a_1 x_1^2 \mathrm{e}^{-\frac{a_1 x_1}{kT}} \mathrm{d}x_1 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_2 x_2}{kT}} dx_2 \ldots + \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{a_1 x^2}{kT}} \mathrm{d}x_1 \int_{-\infty}^{\infty} a_2 x_2^2 \mathrm{e}^{-\frac{a_2 x^2}{kT}} \mathrm{d}x_2 \cdots + \cdots$$

Der Zähler läßt sich somit in ein Produkt aus f Faktoren, der Nenner in eine Summe aus f Summanden mit je f Faktoren aufspalten. Jeder Faktor ist ein Integral. $f - 1$ Faktoren eines

Summanden stimmen mit entsprechenden Faktoren überein. Sie können herausgekürzt werden.
Da in jedem Integranden nur gerade Funktionen auftreten, kann die Integration von Null bis Unendlich erstreckt werden. Die dafür einzusetzenden Faktoren 2 kürzen sich im Zähler und im Nenner gegenseitig heraus. Es ergibt sich somit

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{f} \frac{\int\limits_0^\infty a_i x_i^2 \exp\left(-\frac{a_i x_i^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_i}{\int\limits_0^\infty \exp\left(-\frac{a_i x_i^2}{kT}\right) \mathrm{d}x_i}. \tag{7}$$

Durch die Transformation

$$y_i = \frac{a_i}{kT} x_i \tag{8}$$

folgt, wenn man die Eigenschaften der Gammafunktion gemäß (1.3.2./7) und (1.3.2./8) berücksichtigt,

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{f} \frac{a_i \left(\frac{a_i}{kT}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\left(\frac{a_i}{kT}\right)^{-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} = fkT \frac{\frac{2!}{2^2}\sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} = \frac{1}{2} fkT. \tag{9}$$

Damit ist der **Gleichverteilungssatz der klassischen Physik**

$$\boxed{U = N\bar{\varepsilon} = \frac{N}{2} fkT} \tag{10}$$

bewiesen. Bezogen auf ein Kilomol, ergibt sich

$$U = \frac{f}{2} RT. \tag{11}$$

Daraus erhält man für die spezifische Wärmekapazität, bezogen auf ein Kilomol,

$$C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{f}{2} R. \tag{12}$$

Wir setzen $f = 6$ in (12) ein, womit das **Dulong-Petitsche Gesetz** der atomaren Wärmekapazität

$$\boxed{C = 3R} \tag{13}$$

folgt. Bezogen auf 1 kg, ergibt sich (mit $M = A_r$ kg kmol^{-1})

$$\boxed{c = \frac{3R}{M}}. \tag{14}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$c = \frac{3 \cdot 8{,}314}{55{,}85} \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1} = 0{,}4466 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1},$$

$$U_{1\text{kg}} = \frac{3 \cdot 8{,}314 \cdot 300}{55{,}85} \text{ kJ kg}^{-1}.$$

1.3.5. Bestimmung der Zustandsgrößen des einatomigen Gases aus der Zustandssumme

Bestimmen Sie die Zustandssumme Z des einatomigen Gases und berechnen Sie daraus die freie Energie F für 1 g Helium bei $T = 400$ K, wenn das Volumen $V = 5$ l beträgt.

Lösung:

Wir bezeichnen die Lagekoordinaten der N Teilchen mit

$$x_1, y_1, z_1, \ldots, x_N, y_N, z_N,$$

die Impulskoordinaten

$$p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \ldots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}.$$

Nach der **Heisenbergschen Unschärfebeziehung** gilt für die Ungenauigkeit Δq des Ortes und des Impulses Δp

$$\Delta q \, \Delta p \geqq h. \tag{1}$$

Damit wird die Mindestgröße der Zellen des Phasenraumes bestimmt:

$$(\Delta x_1 \, \Delta p_{x1}) \, (\Delta y_1 \, \Delta p_{y1}) \ldots (\Delta z_N \, \Delta p_{zN}) = h^{3N}. \tag{2}$$

Gehen wir zur Integration über, so ist jeder Summand in (1.3./15) mit dem Differential des Phasenvolumens zu multiplizieren. Um diese Multiplikation wieder aufzuheben, wird durch die Größe der Phasenzelle dividiert:

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma}{h^{3N}} = \frac{\mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}p_{x1} \ldots \mathrm{d}z_N \, \mathrm{d}p_{zN}}{h^{3N}}. \tag{3}$$

Die Integration erstreckt sich über sämtliche verschiedenen Zustände des Phasenraumes. Zustände, die sich allein durch Vertauschung gleicher Teilchen unterscheiden, sind nur einfach zu zählen. Bei N Teilchen gibt es

$$N! \approx \frac{N^N}{\mathrm{e}^N} \tag{4}$$

Permutationen. Für die Zustandssumme folgt somit nach (1.3./15)

$$Z = \frac{\mathrm{e}^N}{N^N h^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, \mathrm{d}\Gamma. \tag{5}$$

Die frei beweglichen Teilchen enthalten nur kinetische Energie. Im Integranden treten keine Lagekoordinaten auf. Wir können daher

$$\mathrm{d}x_1 \, \mathrm{d}y_1 \, \mathrm{d}z_1 \ldots \mathrm{d}x_N \, \mathrm{d}y_N \, \mathrm{d}z_N = V^N$$

in (5) einsetzen und erhalten

$$Z = \frac{V^N \mathrm{e}^N}{N^N h^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\frac{p_{x1}^2 + \cdots + p_{zN}^2}{2mkT}} \, \mathrm{d}p_{x1} \ldots \mathrm{d}p_{zN}. \tag{6}$$

Jede Integration über eine der Impulskoordination kann unabhängig von den anderen erfolgen. Für das Integral in (6) ergibt sich

$$\left(\int\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mkT}} \, \mathrm{d}p \right)^{3N} = \sqrt{2\pi mkT}^{3N}$$

(vgl. 1.3.2./5 bis 1.3.2./9). Es folgt somit für die translatorischen Bewegungen der Teilchen des einatomigen Gases die Zustandssumme

$$\boxed{Z_{\mathrm{Tr}} = \frac{\mathrm{e}^N V^N}{h^{3N} N^N} \sqrt{2\pi mkT}^{3N}}. \tag{7}$$

Der Rechnung liegt ein Teilchen mit $3N$ Lage- und $3N$ Impulskoordinaten zugrunde. Bei der Bestimmung der freien Energie F in (1.3./32) ist daher mit $N = 1$ zu rechnen, womit sich

$$F_{\mathrm{Tr}} = -kT \ln Z_{\mathrm{Tr}} = -NkT \left[\ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} + 1\right] \tag{8}$$

ergibt.
Die Masse eines Heliumatoms ist M/N_{A}. Für die Teilchenanzahl N folgt

$$N = \frac{N_{\mathrm{A}} m}{M} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 10^{-3}}{4{,}003} = 1{,}50 \cdot 10^{23}.$$

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{Tr}} &= -1{,}50 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400 \\ &\quad \times \left[\ln \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1{,}5 \cdot 10^{23}} + \frac{3}{2} \ln \frac{2 \cdot 3{,}14 \cdot 4{,}003 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6{,}02 \cdot 10^{26} (6{,}626 \cdot 10^{-34})^2} + 1\right] \mathrm{J} \\ &= -11{,}51 \ \mathrm{kJ}. \end{aligned}$$

1.3.6. Zustandssumme und Zustandsgrößen des zweiatomigen Gases

Berechnen Sie die Zustandssumme Z und die freie Energie F des zweiatomigen Gases aus gleichen Atomen unter Berücksichtigung der Rotation der Moleküle und der intermolekularen Oszillation. Wie verändern sich die Beiträge der Rotation und der Oszillation bei 1 kmol Wasserstoff H_2 bei Erwärmung von 1500 K auf 2000 K? Das Wasserstoffmolekül hat das Trägheitsmoment $I = 0{,}47 \cdot 10^{-47}$ kg m². Die Schwingung der beiden Atome gegeneinander erfolgt mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = 8{,}28 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$ (vgl. Tab. 1.3.1).

Lösung:

Die Zustandssumme nach (1.3./15) kann in einen Translations-, einen Rotations- und einen Oszillationsanteil aufgespaltet werden:

$$Z = \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{Tr}}}{kT}} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{Rot}}}{kT}} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{Osz}}}{kT}} = Z_{\mathrm{Tr}} Z_{\mathrm{Rot}} Z_{\mathrm{Osz}}. \tag{1}$$

Translationsenergie und -summe ergeben sich für das zweiatomige Molekül nach den gleichen Formeln wie für das einatomige.
Zur Berechnung der **Rotationsenergie** werden Kugelkoordinaten eingeführt. Sie sind mit den kartesischen Koordinaten gemäß

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi, \qquad y = r \sin\vartheta \sin\varphi, \qquad z = r\cos\vartheta \tag{2}$$

verknüpft. Daraus folgt für die Rotationsenergie eines Teilchens

$$\frac{m_{\mathrm{r}}}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{m_{\mathrm{r}}}{2} (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}^2), \tag{3}$$

worin

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2} \tag{4}$$

die reduzierte Masse der beiden Teilmassen mit $m_1 = m_2 = m$ angibt. Das Trägheitsmoment ist gleich

$$I = m_r r^2 = \frac{m}{2} r^2. \tag{5}$$

Damit folgt für die Komponenten des Drehimpulses $\boldsymbol{L}$

$$L_\vartheta = I\dot{\vartheta}, \qquad L_\varphi = I \sin\vartheta\, \dot{\varphi}. \tag{6}$$

Als Rotationsenergie der N Teilchen erhalten wir

$$\varepsilon_{\mathrm{Rot}} = \frac{1}{2I} (L_{\vartheta 1}^2 + \cdots + L_{\vartheta N}^2 + L_{\varphi 1}^2 + \cdots + L_{\varphi N}^2). \tag{7}$$

Gehen wir von der Summierung zur Integration über, so ergibt sich aus (1)

$$Z_{\mathrm{Rot}} = \frac{1}{2^N h^{2N}} \int \mathrm{e}^{-\frac{L_{\vartheta 1}^2 + \cdots + L_{\vartheta N}^2 + L_{\varphi 1}^2 + \cdots + L_{\varphi N}^2}{2IkT}}\, \mathrm{d}\Gamma \tag{8}$$

mit

$$\mathrm{d}\Gamma = \mathrm{d}L_{\vartheta 1} \ldots \mathrm{d}L_{\varphi N} \sin\vartheta_1\, \mathrm{d}\vartheta_1 \ldots \sin\vartheta_N\, \mathrm{d}\vartheta_N\, \mathrm{d}\varphi_1 \ldots \mathrm{d}\varphi_N. \tag{9}$$

Im Nenner folgt der Faktor h^{2N} aus der Festsetzung der Größe einer Phasenzelle. Die Gleichheit der Atome bedingt im Nenner den Faktor 2^N. (8) erstreckt sich über sämtliche Freiheitsgrade der Rotation. Die Integration über die Winkelvariablen liefert

$$\int_0^\pi \sin\vartheta_1\, \mathrm{d}\vartheta_1 \ldots \int_0^\pi \sin\vartheta_N\, \mathrm{d}\vartheta_N \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi_1 \ldots \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi_N = 2 \ldots 2 \cdot 2\pi \ldots 2\pi = (4\pi)^N. \tag{10}$$

Das Integral über den Impulsraum liefert

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{L^2}{2IkT}}\, \mathrm{d}L\right)^{2N} = \sqrt{2\pi IkT}^{\,2N}. \tag{11}$$

Somit erhalten wir auf Grund der Rotation in der Zustandssumme den Faktor

$$Z_{\mathrm{Rot}} = \left(\frac{4\pi^2 IkT}{h^2}\right)^N. \tag{12}$$

Die freie Energie folgt nach (1.3./32):

$$F_{\mathrm{Rot}} = -kT \ln Z_{\mathrm{Rot}} = -NkT \ln \frac{4\pi^2 IkT}{h^2}. \tag{13}$$

Ein **Oszillator**, in dem die Teilchen mit der reduzierten Masse m_r Schwingungen der Kreisfrequenz ω_0 ausführen, ist durch die Auslenkkoordinate q und die Impulskoordinate p gekennzeichnet. Seine Energie beträgt

$$\varepsilon_{\mathrm{Osz}} = \frac{p^2}{2m_r} + \frac{m_r \omega_c{}^2 q^2}{2}. \tag{14}$$

Für das Zustandsintegral erhält man daraus

$$Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{Osz}}}{kT}} \, \mathrm{d}\dot{q} \, \mathrm{d}p = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m_r kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_r \omega_0^2}} = \frac{kT}{\hbar \omega_0}. \qquad (15)$$

Liegen N Moleküle vor, in denen je f Oszillationen mit den Kreisfrequenzen $\omega_1, \ldots, \omega_f$ angeregt sind, so erhält man

$$Z_{\mathrm{Osz}} = \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{fN} \frac{1}{\omega_1^N \ldots \omega_f^N}. \qquad (16)$$

Damit sind sämtliche Freiheitsgrade der Oszillation erfaßt. Aus (16) folgt für den Beitrag der Oszillationen zur freien Energie

$$F_{\mathrm{Osz}} = -kT \ln Z_{\mathrm{Osz}} = -NkT \ln \left[\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^f \frac{1}{\omega_1 \ldots \omega_f}\right]. \qquad (17)$$

Ändert sich die Temperatur von T_1 auf T_2, so erhält man aus (13)

$$\Delta F_{\mathrm{Rot}} = -Nk \left[(T_2 - T_1) \ln \frac{4\pi^2 Ik}{h^2} + T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1\right], \qquad (18)$$

aus (17)

$$\Delta F_{\mathrm{Osz}} = -Nk \left[(T_2 - T_1) \ln \left(\frac{k}{\hbar}\right)^f \frac{1}{\omega_1 \ldots \omega_f} + T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1\right]. \qquad (19)$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\Delta F_{\mathrm{Rot}} = -8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 2{,}302 \cdot \left(500 \lg \frac{4\pi^2 \cdot 0{,}47 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}}{(6{,}626 \cdot 10^{-34})^2} + 2000 \lg 2000 - 1500 \lg 1500\right) \mathrm{J} = -13{,}8 \ \mathrm{MJ},$$

$$\Delta F_{\mathrm{Osz}} = -8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 2{,}302 \cdot \left(500 \lg \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23}}{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 8{,}28 \cdot 10^{14}} + 2000 \lg 2000 - 1500 \lg 1500\right) \mathrm{J} = 1{,}2 \ \mathrm{MJ}.$$

1.3.7. Fluktuationen

In einem makroskopischen Körper, der sich im Gleichgewicht befindet, fluktuieren die thermodynamischen Größen um ihre Mittelwerte. Die Fluktuationen können wie die mechanischen Schwingungen als reversible Vorgänge aufgefaßt werden. Berechnen Sie unter dieser Voraussetzung die Fluktuation der Zustandsgrößen. Wie fluktuiert der Druck in 1 μm^3 Quecksilberdampf, wenn der Temperaturmittelwert 2000 K, der Druckmittelwert 1 Pa beträgt?

Lösung:

Ein abgegrenztes Teilsystem innerhalb des Gesamtsystems befindet sich mit seiner Umgebung während der Fluktuation nicht im Gleichgewicht. Infolgedessen ist seine freie Enthalpie G nicht mehr allein eine Funktion der Temperatur und des Druckes.
Während der Fluktuation ändert sich die Entropie S_g des Gesamtsystems um ΔS_g. Seine innere Energie und sein Volumen bleiben dagegen unverändert. An das Teilsystem wird nach dem ersten Hauptsatz die Arbeit $T \, \Delta S_g$ übertragen, um die sich die freie Enthalpie des Teil-

systems ändert:

$$\Delta G = \Delta U - T\,\Delta S + p\,\Delta V = -T\,\Delta S_g. \tag{1}$$

Darin bezeichnen ΔU, ΔS, ΔV die Fluktuationen des Teilsystems, T und p die Gleichgewichtswerte der Temperatur und des Druckes. Für das statistische Gewicht der Fluktuationen folgt

$$\Delta W = \mathrm{e}^{\frac{\Delta S_g}{k}} = \mathrm{e}^{-\frac{\Delta U - T\Delta S - p\Delta V}{kT}}. \tag{2}$$

Die Schwankung der inneren Energie kann in eine Reihe entwickelt werden:

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V^2\right). \tag{3}$$

Wegen (1.2./8b) folgt

$$\Delta T = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta V, \qquad -\Delta p = \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V. \tag{4}$$

Damit ergibt sich aus (3)

$$\Delta U = T\,\Delta S - p\,\Delta V + \frac{1}{2}(\Delta T\,\Delta S - \Delta p\,\Delta V). \tag{5}$$

Aus (2) folgt

$$\Delta W = \mathrm{e}^{\frac{\Delta p\Delta V - \Delta T\Delta S}{2kT}}. \tag{6}$$

Die vier Schwankungsgrößen ΔT, ΔS, Δp, ΔV sind nicht unabhängig voneinander:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S, \qquad \Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta p. \tag{7}$$

Berücksichtigt man (1.2./9b) sowie (1.2./7), so folgt aus (6)

$$\Delta W = \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p^2 - \frac{1}{2knC_p}\Delta S^2\right]. \tag{8}$$

Darin gibt n die Stoffmenge des Teilsystems an. Die Dichtefunktion

$$\Delta W(x) = \mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2\beta^2}} \tag{9}$$

stellt eine **Gauß-Verteilung** mit dem mittleren Schwankungsquadrat

$$\overline{x^2} = \beta^2 \tag{10}$$

dar. Für das mittlere Schwankungsquadrat ergibt sich daher auf Grund des zweiten Summanden in (8)

$$\overline{\Delta S^2} = \frac{RN}{N_A^2}C_p. \tag{11}$$

Aus der adiabatischen Beziehung

$$pV^\varkappa = p_0 V_0^\varkappa \tag{12}$$

erhält man auf Grund des ersten Summanden in (8)

$$\overline{\Delta p^2} = k\varkappa\frac{pT}{V} = \varkappa\frac{p^2}{N}, \tag{13}$$

worin N die mittlere Anzahl der Teilchen im betrachteten Teilsystem angibt.

In gleicher Weise können die Entropieschwankung ΔS und die Druckschwankung Δp entwickelt werden. Aus $S = S(T, V)$, $p = p(T, V)$ folgt mittels (1.2./10b) und (1.2./6)

$$\Delta p\,\Delta V - \Delta T\,\Delta V S = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V^2 - \frac{nC_V}{T}\,\Delta T^2. \tag{14}$$

Aus dem Vergleich mit der Dichtefunktion der GAUSS-Verteilung ergibt sich

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}} = \sqrt{-\frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T V^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \tag{15}$$

$$\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2}} = \sqrt{\frac{R}{NC_V}}. \tag{16}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{1\cdot 10^{-18}}{1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 2000} = 36{,}2$$

als mittlere Anzahl der Teilchen in dem betrachteten Teilsystem. Aus (13) folgt mit $\varkappa = 1{,}33$

$$\sqrt{\overline{\Delta p^2}} = \sqrt{\frac{1{,}33}{36{,}2}}\,1\ \text{Pa} = 0{,}19\ \text{Pa}.$$

1.3.8. Messung der Avogadroschen Zahl und der Boltzmann-Konstanten aus den thermodynamischen Fluktuationen eines Drehspiegels

Die Fluktuationsschwingungen eines Drehspiegels mit dem Trägheitsmoment $I = 3{,}7\cdot 10^{-14}\,\text{kg}\,\text{m}^2$ erfolgen bei 300 K mit der Periode $\tau = 392{,}7$ s. Als mittlere Schwankung des Auslenkwinkels wird $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 1{,}20°$ gemessen. Berechnen Sie daraus die BOLTZMANN-Konstante k und die AVOGADROsche Konstante N_A.

Lösung:

Die Schwingungen sind durch die Differentialgleichung

$$I\ddot{\varphi} + D\varphi = 0 \tag{1}$$

bestimmt. Als Lösung erhält man

$$\varphi(t) = \varphi_0\,e^{i\omega t}. \tag{2}$$

Die Winkelrichtgröße D ist nach (1) und (2) mit der Periodendauer τ, der Eigenfrequenz ω und dem Trägheitsmoment I gemäß

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{D}{I}} \tag{3}$$

verknüpft.
Für die potentielle Energie der Schwingungen erhält man

$$W_{\text{pot}} = \int_0^{\varphi} D\varphi\,d\varphi = \frac{D\varphi^2}{2} = \frac{2\pi^2}{\tau^2}\,I\varphi^2. \tag{4}$$

Nach dem GIBBSschen Energieverteilungsgesetz ergibt sich als statistisches Gewicht einer Fluktuationsauslenkung

$$\Delta W(\varphi) = \exp\left(-\frac{2\pi I \varphi^2}{\tau^2 kT}\right). \tag{5}$$

Durch Vergleich mit der GAUSSschen Normalverteilung folgt

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\tau^2 kT}{4\pi^2 I} = \frac{kT}{D}. \tag{6}$$

Die BOLTZMANN-Konstante k ist hiernach durch Messung der Größen $\overline{\varphi^2}$, D, T zu bestimmen:

$$k = \frac{D\overline{\varphi^2}}{T} = \frac{4\pi^2 I \overline{\varphi^2}}{T}. \tag{7}$$

Setzen wir die gemessenen Größen ein, so erhalten wir

$$k = \frac{4 \cdot 3{,}14^2 \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-14}}{392{,}7^2 \cdot 300} \left(\frac{1{,}20 \cdot 3{,}14}{180}\right)^2 \text{J K}^{-1} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\text{J K}^{-1}.$$

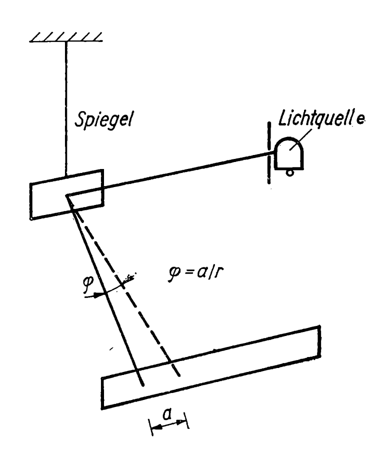




Bild 1.3.3. Nullpunktschwankungen eines Drehspiegels

Hieraus folgt die AVOGADROsche Konstante

$$N_A = \frac{R}{k} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3}{1{,}38 \cdot 10^{-23}}\,\text{kmol}^{-1} = 6{,}02 \cdot 10^{26}\,\text{kmol}^{-1}.$$

Bild 1.3.3 zeigt den Versuchsaufbau zur Messung und eine Meßkurve.

1.3.9. Modell des Druckes in einem idealen Gas

Die Moleküle des idealen Gases werden modellmäßig durch ausdehnungslose Massenpunkte repräsentiert. Zwischen ihnen finden wegen der fehlenden Ausdehnung keine Zusammenstöße statt. Auch Wechselwirkungen, anziehende oder abstoßende Kräfte, bestehen nicht. Dagegen erfolgen Stöße gegen die Begrenzungswände.

Stellen Sie unter Berücksichtigung der BOLTZMANNschen Geschwindigkeitsverteilung eine Formel für den Gasdruck auf. Wieviel Stöße treffen bei einem Druck von 100 kPa und einer Temperatur von 300 K in Wasserstoff je Quadratzentimeter Fläche und je Sekunde auf die Begrenzungsfläche? Weisen Sie aus dem statistischen Modell des Gases und dem Gleichverteilungssatz die Beziehung (1.3./29) nach.

Lösung:

Wir betrachten auf der Trennwand ein Flächenstück der Größe $\mathrm{d}A$ und bestimmen die Anzahl der Teilchen, die während der Zeit $\mathrm{d}t$ mit Geschwindigkeiten $v \ldots v + \mathrm{d}v$ unter dem Einfallswinkel $\vartheta \ldots \vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ auftreffen. Diese sind in einem Zylinder mit dem Volumen

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}A\, v \cos\vartheta\, \mathrm{d}t \tag{1}$$

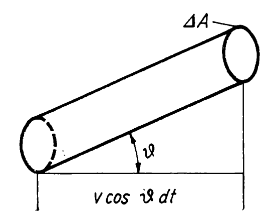


Bild 1.3.4. Zur Ableitung des Druckes nach 1.3.9.

enthalten (vgl. Bild 1.3.4).
Von den in einem Kubikmeter enthaltenen Teilchen bewegen sich

$$\mathrm{d}N_0 = C \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta \tag{2}$$

unter einem Winkel $\vartheta \ldots \vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ gegen die Trennebene, mit

$$\int_0^\pi \mathrm{d}N_0 = C \int_0^\pi \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta = 2C =: N_0. \tag{3}$$

Somit folgt

$$\mathrm{d}N_0 = \frac{N_0}{2} \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta. \tag{4}$$

Nach der MAXWELL-BOLTZMANNschen Geschwindigkeitsverteilung (1.3.1./7) erhält man für die Anzahl der Teilchen in einem Kubikmeter, die sich mit Geschwindigkeiten $v \ldots v + \mathrm{d}v$ bewegen, $N_0 f(v)\, \mathrm{d}v$. Für die Anzahl der Teilchen, die im Zeitintervall $\mathrm{d}t$ mit Geschwindigkeiten $v \ldots v + \mathrm{d}v$ unter einem Winkel $\vartheta \ldots \vartheta + \mathrm{d}\vartheta$ auf die Fläche $\mathrm{d}A$ treffen, ergibt sich daher

$$\mathrm{d}\nu = \mathrm{d}N_0\, \mathrm{d}V f(v)\, \mathrm{d}v = \frac{N_0}{2} f(v)\, v \sin\vartheta \cos\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}t\, \mathrm{d}A. \tag{5}$$

Bei jedem Stoß wird der Impuls

$$I = 2mv \cos\vartheta$$

übertragen. Daraus ergibt sich für die von dem betrachteten Anteil der Teilchen ausgeübte Kraft je Flächeneinheit

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}A}\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}\vartheta = I \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t\, \mathrm{d}A} = N_0 m \cos^2\vartheta \sin\vartheta v^2 f(v)\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}\vartheta. \tag{6}$$

Die gesamte Kraft folgt durch Integration:

$$p = \int \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}A}\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}\vartheta = N_0 m \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, \mathrm{d}\vartheta v^2 f(v)\, \mathrm{d}v. \tag{6a}$$

Für das innere Integral erhält man $\frac{1}{3}$, für das äußere v^2. Somit ergibt sich

$$p = \frac{N_0 m \overline{v^2}}{3}. \tag{7}$$

Beachtet man $N_0 = nN_A/V$, so folgt

$$\boxed{p = \frac{nN_A m}{3V} \overline{v^2}}. \tag{8}$$

Durch Auflösen nach $\overline{v^2}$ ergibt sich

$$\overline{v^2} = \frac{3pV}{nN_A m} = \frac{3RT}{N_A m}. \tag{9}$$

Für die kinetische Energie der Stoffmenge n (in kmol) des einatomigen Gases erhält man daraus

$$W_{\text{kin}} = nN_A \frac{m}{2} \overline{v^2} = \frac{3}{2} nRT. \tag{10}$$

Nach dem Gleichverteilungssatz beträgt die innere Energie

$$U = \frac{nN_A}{2} 3kT. \tag{11}$$

Durch Vergleich folgt

$$k = \frac{R}{N_A}. \tag{12}$$

Die mittlere Stoßzahl ergibt sich aus (5) durch Integrieren:

$$\nu = \frac{N_0}{2} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \sin\vartheta \cos\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta f(v) \, \mathrm{d}v = \frac{nN_A}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_r}}. \tag{13}$$

ν gibt die Anzahl der Stöße je Sekunde und Quadratmeter an. M_r kennzeichnet die relative Molekülmasse. Berücksichtigt man die Gleichung des idealen Gases, so folgt

$$\nu = p \sqrt{\frac{N_A}{2\pi M_r kT}}. \tag{14}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir für die Stoßfrequenz je Quadratzentimeter

$$\nu = 100 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{6{,}02 \cdot 10^{26}}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 2{,}016 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}} \, 10^{-4} \, \mathrm{s}^{-1} \, \mathrm{cm}^{-2}$$
$$= 1{,}07 \cdot 10^{24} \, \mathrm{s}^{-1} \, \mathrm{cm}^{-2}.$$



Aufgaben

A 1.3.1. Wieviel Dimensionen umfaßt der Phasenraum von einem Kilomol eines zweiatomigen Gases, in dem die Oszillationen voll eingeschwungen sind?

A 1.3.2. Ein System aus 6 gleichen Einzelteilchen ist auf 4 Intervalle einer Zustandsgröße

verteilt. Berechnen Sie die statistischen Gewichte der folgenden Zustände: 2, 0, 3, 1; 1, 2, 1, 2; 6, 0, 0, 0.

A 1.3.3. Ein System enthält 10 Einzelteilchen. Der Zustandsbereich ist in 10 Intervalle unterteilt. Vergleichen Sie das statistische Gewicht der Gleichverteilung mit dem statistischen Gewicht der Konzentration aller Teilchen in einer Zelle.

A 1.3.4. Berechnen Sie die Anzahl der Chlormoleküle mit den Geschwindigkeitskomponenten $v_x = 200 \cdots 205$ m s^{-1}, $v_y = 100 \cdots 110$ m s^{-1}, $v_z = 100 \cdots 105$ m s^{-1} bei 500 °C und 1 Pa in 1 mm^3. ($M_r = 35{,}45$)

A 1.3.5. Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsverteilung $dw(\varepsilon)$ für die kinetische Energie ε eines Masseteilchens nach der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül mit einer Energie zwischen $4{,}00 \cdot 10^{-21}$ J und $4{,}14 \cdot 10^{-21}$ J anzutreffen, wenn die Temperatur 300 K beträgt?

A 1.3.6. Wie verhalten sich bei gleichen Temperaturen die mittleren und die maximalen Geschwindigkeiten von Helium ($M_r = 4{,}003$) und von Wasserstoff ($M_r = 2{,}016$)?

A 1.3.7. Wie groß ist die Translationsenergie eines Kilomols Wasserstoff bei 0 °C?

A 1.3.8. Bestimmen Sie das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei 100 °C für Wasserstoff, Helium und Stickstoff.

A 1.3.9. Berechnen Sie die mittleren Geschwindigkeiten für Wasserstoff, Neon, Sauerstoff bei 500 °C.

A 1.3.10. Berechnen Sie für H_2 die Geschwindigkeit mit der größten Verteilungsdichte und die mittlere Geschwindigkeit. Welchem Geschwindigkeitswert entspricht die mittlere Energie? ($T = 300$ °C)

A 1.3.11. Berechnen Sie den Luftdruck in 1000 m Höhe bei −23,16 °C und 26,84 °C, wenn in Meereshöhe ein Druck von 101,3 kPa herrscht.

A 1.3.12. Zur Messung der AVOGADROschen Konstante N_A wurde von PERRIN die Verteilung von Gummiguttkörnern in Wasser untersucht. Die Masse eines Teilchens war gleich $m = 1{,}25 \cdot 10^{-16}$ kg, das Volumen $1{,}03 \cdot 10^{-19}$ m^3, die Temperatur 4 °C. Berechnen Sie aus $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{26}$ kmol^{-1} die Höhe H, über die die Konzentration auf die Hälfte abfällt. Wie groß ist der Meßfehler, wenn die Höhenmessung mit einem Fehler von 0,5 μm erfolgt?

A 1.3.13. Berechnen Sie, über welche Höhe der Partialdruck des Stickstoffs und der des Kohlendioxids auf den halben Wert absinken, wenn die Temperatur 0 °C beträgt. Welche Höhen ergeben sich für 30 °C?

A 1.3.14. Bei 0 °C und 101,3 kPa fällt die Konzentration kugeliger Schwebeteilchen mit dem Durchmesser 0,02 μm über 10 m auf die Hälfte ab. Berechnen Sie die Masse und die Dichte der Schwebeteilchen.

A 1.3.15. Bei 99 kPa und −20 °C fällt die Konzentration von Staubteilchen über 3 m auf die Hälfte ab. Ihr Volumen beträgt $5 \cdot 10^{-22}$ m^3. Wie groß ist ihre Dichte?

A 1.3.16. Eine zylindrische Zentrifuge rotiert mit der Frequenz $f = 1500$ s^{-1}. Der Durchmesser des Zylinders beträgt $2r_0 = 0{,}20$ m, seine Länge ist $l = 0{,}5$ m. Im Zylinder befindet sich eine Emulsion aus Protein und Wasser mit $m = 0{,}25$ kg Protein ($M_r = 380$). Stellen Sie eine Formel für die Konzentration der Emulsion im Abstand r von der Achse auf. Welches Verhältnis ergibt sich zwischen Rand und Achse? Wie groß ist die Masse der Proteinsubstanz in der Randzone mit der Breite $b = 5$ mm? Die Temperatur betrage 4 °C, die Dichte des Proteins 1,08 g cm^{-3}.

A 1.3.17. Berechnen Sie die innere Energie von 1 g Uran bei 300 K nach dem Gleichverteilungssatz und vergleichen Sie diese mit der Ruhenergie E_0.

A 1.3.18. Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität, bezogen auf 1 kg, für Aluminium ($A_r = 26{,}98$) und Beryllium (9,01). Vergleichen Sie das Ergebnis mit den Meßwerten $c_{Al} = 0{,}925$ kJ kg^{-1} K^{-1}, $c_{Be} = 2{,}767$ kJ kg^{-1} K^{-1}.

A 1.3.19. Berechnen Sie F, S, H für 1 l Helium bei 1500 K und 10 Pa.

A 1.3.20. Leiten Sie den Beitrag der Rotation des mehratomigen Moleküls zur Zustandssumme ab.

A 1.3.21. Leiten Sie den Beitrag der Rotation zur Zustandssumme für das zweiatomige Molekül mit verschiedenen Atomen ab.

A 1.3.22. Berechnen Sie die Zunahme von U und von S bei der Erwärmung von 2 kmol Chlorwasserstoff von 300 K auf 350 K, wenn das Volumen konstant bleibt. Die Oszillationen sind nicht angeregt. ($I = 2{,}60 \cdot 10^{-47}$ kg m^2)

A 1.3.23. Berechnen Sie die Änderung des Rotationsanteiles der freien Energie und der Entropie für 1 kmol Wasserstoff bei Erwärmung von 350 auf 400 K.

A 1.3.24. Wie groß sind die mittleren Fluktuationen der Temperatur, des Druckes und der Entropie in Wasserstoff von 600 K und 1 Pa für 1 μm^3?

A 1.3.25. Wie groß ist die mittlere Fluktuation der freien Enthalpie in 1 mm^3 Helium bei 0,01 Pa und 300 K?

A 1.3.26. Berechnen Sie die Schwankung der Teilchenzahl in 1 μm^3 für 273 K, 101,3 kPa für ein ideales Gas.

A 1.3.27. Ein Spiegelgalvanometer mit dem Innenwiderstand $R = 100$ kΩ stelle sich in der Zeit $t = 10$ s aperiodisch auf seinen Endausschlag ein. Von der dem Meßgerät in der Einstellzeit zugeführten elektrischen Energie werden bei der Spulendrehung $p = 20\%$ gegen die rücktreibende Federspannung als potentielle Energie aufgewandt. Die zugeführte elektrische Energie ist durch $tUI = tRI^2$ bestimmt. Es werde vorausgesetzt, daß der noch meßbare Strom $I_{\min}$ die infolge der Fluktuationsbewegungen hervorgerufenen Zeigerschwankungen um mindestens das Fünffache übertreffen soll. Die thermischen Schwankungen erfolgen mit der mittleren Energie $kT/2$. Berechnen Sie den nachweisbaren Minimalstrom. ($T = 300$ K)

A 1.3.28. Berechnen Sie die mittlere Teilchenzahl in 1 μm^3 bei 500 K und 100 Pa für ein ideales Gas. Wie groß ist die Schwankung der Teilchenzahl?

A 1.3.29. 0,1 mg eines Wirkstoffes ($A_r = 600$) sind in 1 m^3 Wasser gelöst. Es werden Dosen von 1 mm^3 entnommen. Wie groß ist die relative Fluktuation in einer Probe? Berechnen Sie den Anteil der Proben mit einem Wirkstoffgehalt von mehr als 0,01% der durchschnittlichen Menge.

A 1.3.30. 0,001 mg Quecksilber werden in einen Liter verdampft. Welche mittlere Fluktuation erfährt der Partialdruck bei 300 K, bezogen auf 1 mm^3? Wie groß ist die relative Fluktuation?

A 1.3.31. Wie groß ist die Streuung $\sqrt{\overline{\varphi^2}}$ der Fluktuationsauslenkung eines mathematischen Pendels im Erdschwerefeld ($g = 9{,}81$ m s^{-2}) bei $l = 2$ m Pendellänge, $m = 20$ mg Masse, $T = 300$ K?

A 1.3.32. Wie groß ist bei 500 K die Federkonstante D, wenn die Schwankung x der Fluktuationsauslenkungen 1 mm beträgt?

A 1.3.33. Ein Ballon von 4 m Durchmesser enthält 1 kmol Helium von 300 K. Wie häufig stößt jedes Molekül auf die Trennwand?

A 1.3.34. Wie groß ist die Anzahl der Stöße auf die Flächeneinheit für ein Kilomol eines idealen Gases im Normzustand und für Einfallswinkel $\vartheta \ldots \vartheta + \mathrm{d}\vartheta$?

1.4. Zustandsgrößen bei tiefen Temperaturen



Einführung

Nernst-Plancksches Theorem

In der klassischen Physik bleibt die absolute Größe der Entropie S unbestimmt. Für die wärmetechnischen Rechnungen der klassischen Thermodynamik ist diese Einschränkung unwesentlich (vgl. 1.2.3. und 1.2.4.). Man hat lediglich zu beachten, daß ein angenommener Grundwert bzw. ein festgelegter Bezugswert beibehalten wird,

wenn sich der Zustand des Systems verändert. Untersuchungen über das Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen und in Lösungen erfordern jedoch gerade eine Aussage über den Entropiewert am absoluten Nullpunkt.
Die innere Energie

$$U(T) = \int_0^T C(T)\,\mathrm{d}T + U_0 \qquad (1)$$

eines Körpers ist wegen $C \geqq 0$ bei gleichbleibenden äußeren Bedingungen (konstanter Druck oder konstantes Volumen) eine mit wachsender Temperatur niemals abnehmende Größe. Im Grenzfall $T = 0$ muß daher der Zustand kleinster Energie $U = U_0$ (Grundzustand) angenommen werden. Das statistische Gewicht eines thermodynamischen Systems am absoluten Nullpunkt ist gleich eins. Daher folgt für die Entropie

$$\boxed{\lim_{T\to 0} S = k \lim_{T\to 0} \ln W = 0}\,. \qquad (2)$$

Am absoluten Nullpunkt hat die Entropie eines **einheitlichen** Körpers den Wert Null **(Nernst-Plancksches Theorem).**
Bei Mischkörpern tritt infolge der Vermischung ein zusätzlicher Entropiesummand auf. Für Mischungen gilt das NERNSTsche Theorem nicht.
Die Entropie kann als Funktion $S = S(T, V)$ der Temperatur und des Volumens oder als Funktion $S = S(T, p)$ der Temperatur und des Druckes aufgefaßt werden. Man hat daher zu präzisieren

$$\lim_{T\to 0} S(T, V) = 0, \qquad \lim_{T\to 0} S(T, p) = 0. \qquad (3)$$

Veränderungen des Volumens oder des Druckes beeinflussen die Entropie S eines einheitlichen Körpers am absoluten Nullpunkt nicht. Das bedeutet

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0. \qquad (4)$$

Für die molaren Wärmekapazitäten bestehen die Beziehungen

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_V, \qquad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_p. \qquad (5)$$

Im Falle $T \to 0$ gilt $\ln T \to -\infty$, dagegen nach (2) $S \to 0$. Damit erhält man

$$\boxed{\lim_{T\to 0} C_V = 0, \qquad \lim_{T\to 0} C_p = 0}\,. \qquad (6)$$

Die **spezifischen Wärmekapazitäten** fallen am absoluten Nullpunkt auf Null ab.
Das NERNST-PLANCKsche Theorem hat zur Folge, daß der Nullpunkt exakt nicht erreicht werden kann (vgl. 1.4.2.). Die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes stellt jedoch keine dem NERNSTschen Satz äquivalente Formulierung dar. Nur wenn entsprechend der Erfahrung die Wärmekapazität mindestens wie T^3 gegen Null abfällt, läßt sich aus der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes das Verschwinden der Entropie für $T \to 0$ nachweisen.

$S = 0$ bedeutet den höchsten Ordnungsgrad. Über die Zeitdauer bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes wird jedoch durch das NERNSTsche Theorem keine Aussage gemacht.

Beispiel 1.4.1. **Einstellzeiten**

Gläser stellen einen Zustand des Nichtgleichgewichtes dar. Der kristalline Zustand besitzt einen höheren Ordnungsgrad als der nichtkristalline und daher eine geringere Entropie. Trotzdem erfolgt in meßbaren Zeiten keine Umwandlung. Das „Einfrieren" von Freiheitsgraden für $T \to 0$ kann bewirken, daß bis zur Einstellung des Gleichgewichtes unendlich große Zeiten vergehen.
Im Gegensatz zu den Gläsern liegt bei Elektronen kein Einfrieren von Freiheitsgraden vor. Elektronen stellen sich daher am absoluten Nullpunkt kurzzeitig auf den Gleichgewichtszustand ein, was z. B. für die Magnetisierung von Bedeutung ist.

Temperaturabhängigkeit der Zustandsgrößen

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität hat ihre Ursache in den zwischen den Mikrobausteinen stattfindenden Quantenprozessen. Besondere Bedeutung haben Rotations- und Oszillationsbewegungen. Von geringerem Einfluß sind Elektronenübergänge in höhere Energiezustände.
Bei der Entstehung eines mehratomigen Moleküls aus einzelnen Mikrobausteinen wird Energie an die Umgebung abgeführt. Das zusammengesetzte Teilchen befindet sich daher in einer Potentialmulde; seine **Grundenergie** ε_G ist negativ.
In erster Näherung können die einzelnen Quantenzustände voneinander getrennt behandelt werden. Die Energie läßt sich als Summe voneinander unabhängiger Größen darstellen. Bezeichnet man mit ε_{Osz} die Energie der **Oszillation**, ε_{Rot} der **Rotation**, ε_A der **Elektronenanregung**, so gilt

$$\varepsilon = \varepsilon_{Osz} + \varepsilon_{Rot} + \varepsilon_A + \varepsilon_G . \tag{7}$$

Für die **Oszillationsenergie** ε_{Osz} erhält man aus der Quantentheorie

$$\boxed{\varepsilon_{Osz} = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots)} . \tag{8}$$

ω_0 bezeichnet die Kreisfrequenz der Oszillation, $\hbar\omega_0/2$ die **Nullpunktenergie** des Oszillators. Diese ist in der Grundenergie ε_G nicht enthalten.
Die **Rotationsenergie** ε_{Rot} des zweiatomigen Moleküls beträgt nach der Quantentheorie des starren Rotators

$$\boxed{\varepsilon_{Rot} = \frac{\hbar^2}{2I}\, l(l + 1) \quad (l = 0, 1, 2, \ldots)} . \tag{9}$$

Das Trägheitsmoment der Rotationsbewegungen beider Masseteilchen

$$I = mr^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\,(r_A + r_B)^2 \tag{10}$$

läßt sich auf die Bewegung eines Teilchens mit der durch

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \tag{11}$$

bestimmten Masse m reduzieren. $r = r_A + r_B$ gibt den Abstand der rotierenden Atome an.
Durch Summierung über sämtliche Quantenzustände ergibt sich für die aus den betrachteten Vorgängen gebildete **Zustandssumme eines Teilchens**

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_{Osz}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{Rot}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_A}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_G}{kT}}. \tag{12}$$

Für die **Oszillationsvorgänge** des zweiatomigen Moleküls folgt nach (8)

$$\boxed{Z^{(1)}_{Osz} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_p\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}} = \frac{e^{-\frac{T_0}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_0}{T}}}} \tag{13}$$

mit

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}. \tag{13a}$$

Bei den **Rotationsvorgängen** hat man zu berücksichtigen, daß zu jeder Quantenzahl $n_{Rot} = l$ nach der Quantentheorie $2l + 1$ Richtungen des Drehimpulses gegen das äußere Feld möglich sind. Man erhält daher als Zustandssumme der Rotation, wenn man $n_{Rot} \leqq n - 1$ beachtet [3],

$$\boxed{Z^{(1)}_{Rot} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1)\, e^{-\frac{l(l+1)T_R}{T}}} \tag{14}$$

mit

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kI}. \tag{14a}$$

τ hat bei allen Molekülen mit gleichen Atomen den Wert zwei, bei Molekülen mit verschiedenen Atomen den Wert eins.
Zur Berechnung von $Z^{(1)}_{Rot}$ für Temperaturen $T > T_R$ wendet man am zweckmäßigsten die **Euler-MacLaurinsche Summenformel**

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)\, dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f(0) \pm \cdots \tag{15}$$

an. Aus (15) ergibt sich die **Mulhollandsche Formel**

$$Z^{(1)}_{Rot} = \frac{1}{\tau} \frac{T}{T_R} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_R}{T} + \frac{1}{15} \frac{T_R{}^2}{T^2} + \frac{4}{315} \frac{T_R{}^3}{T^3} + \cdots\right). \tag{16}$$

Elektronenübergänge in angeregte Zustände liefern in der Zustandssumme nur kleine Beiträge, da zwischen dem Energieniveau des Grundzustandes und den höheren

Anregungsstufen große Unterschiede bestehen. Zur Berücksichtigung angeregter Elektronenzustände setzt man das Energieniveau des Grundzustandes gleich Null, so daß die Anregungsenergie $\varepsilon_{Ai} = \varepsilon_i$ $(i = 2, 3, \ldots)$ das Niveau des angeregten Zustandes angibt. Für den Faktor $Z_A^{(1)}$ in der Zustandssumme eines Teilchens folgt damit

$$Z_A^{(1)} = \sum_i g_i \, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} . \tag{17}$$

Die Summierung ist über alle Anregungszustände und über den Grundzustand $\varepsilon_1 = 0$ zu erstrecken.
Der Gewichtsfaktor g_i berücksichtigt die Aufspaltung der elektronischen Anregungszustände in g_i eng benachbarte Linien infolge des Spins und des Bahndrehimpulses.

Beispiel 1.4.2. **Aufspaltung der Linien des Sauerstoffatoms**

Im allgemeinen ist der Grundterm (elektronische Hauptquantenzahl $n_e = 1$) ein Singulettterm, so daß $g_1 = 1$ gilt. Sauerstoff spaltet jedoch im Grundzustand in ein Triplett eng benachbarter Linien auf. Es ist daher für Sauerstoff im Grundzustand $g_1 = 3$ zu setzen. Im ersten angeregten Zustand spaltet Sauerstoff in ein Dublett auf. Daher gilt hier $g_2 = 2$.

Drei- und mehratomige Moleküle besitzen so große Trägheitsmomente, daß die Rotationsvorgänge bereits wenige Kelvin oberhalb des absoluten Nullpunktes voll angeregt sind. Man kann daher bei mehratomigen Molekülen den Rotationsfaktor der Zustandssumme nach der klassischen Formel berechnen.
Für den Oszillationsfaktor der Zustandssumme des mehratomigen Moleküls erhält man

$$Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}} . \tag{18}$$



Probleme

1.4.1. Zustandsgrößen am absoluten Nullpunkt

Nach der PLANCKschen Hypothese über das Verhalten am absoluten Nullpunkt bestehen zwischen der inneren Energie U und der freien Energie F für sämtliche Werte des Druckes p und des Volumens V die Grenzwertbeziehungen

$$\lim_{T\to 0} F(T) = \lim_{T\to 0} U(T), \tag{1}$$

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0} \frac{\mathrm{d}U(T)}{\mathrm{d}T} . \tag{2}$$

Berechnen Sie daraus für den absoluten Nullpunkt $T = 0$ die Entropie, den isobaren Ausdehnungskoeffizienten α und den isochoren Druckkoeffizienten β.

Lösung:

Nach (1.2./10a) und (1.2./10b) besteht für die freie Energie die Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{F - U}{T}. \tag{3}$$

Am absoluten Nullpunkt werden hierin sowohl wegen (1) der Zähler als auch der Nenner gleich Null. Wir differenzieren daher entsprechend der Regel von L'Hospital Zähler und Nenner, womit folgt

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{4}$$

Nach (2) verschwindet dieser Ausdruck. Es ergibt sich daher wegen (1.2./10b) für den absoluten Nullpunkt

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 0. \tag{5}$$

Der isobare Ausdehnungskoeffizient α und der isochore Druckkoeffizient β sind nach (2.1.2./2) und (2.1.2./1) durch

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6), \qquad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (7)$$

definiert. Die Beziehungen (1.2./11b) können nach p bzw. T differenziert werden. Dann folgt

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{8a}$$

Ebenso ergibt sich aus (1.2./10b)

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \tag{8b}$$

Andererseits folgt aus (5), da diese Beziehung für sämtliche Werte des Druckes und der Temperatur gilt,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0} = 0, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = 0 \tag{9}$$

und damit

$$\boxed{\lim_{T\to 0} \alpha = 0, \qquad \lim_{T\to 0} \beta = 0}. \tag{10}$$

Isothermer Ausdehnungskoeffizient α und isochorer Druckkoeffizient β verschwinden am absoluten Nullpunkt.

1.4.2. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes — Abkühlung durch Entmagnetisieren

Die kurzzeitige Entmagnetisierung bewirkt in einer paramagnetischen Substanz, daß die Temperatur herabgesetzt wird. Führt man im Wechsel nacheinander adiabatische Entmagnetisierung und isotherme Magnetisierung durch (vgl. Bild 1.4.1), so lassen sich Temperaturen erreichen, die nur um tausendstel Kelvin über dem absoluten Nullpunkt liegen. Berechnen Sie die Abkühlung an Eisenammoniumalaun, wenn die Anfangstemperatur 1 K beträgt. Das Magnetfeld verändere sich von 10^6 A m^{-1} auf Null.

Untersuchen Sie die Möglichkeit, nach diesem Verfahren den absoluten Nullpunkt zu erreichen. Die molare Wärmekapazität ist bei konstanter Magnetisierung durch

$$C_M = C_J = \frac{\beta}{T^2} \qquad (\beta = 0{,}12 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}) \tag{1}$$

zu nähern. Für die auf ein Kilomol bezogene magnetische Polarisation $\boldsymbol{J}$ gilt bei tiefen Temperaturen das **Curie-Langevinsche Gesetz**

$$\boldsymbol{J} = \frac{C\boldsymbol{H}}{T} \quad \text{mit} \quad C = 3{,}49 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ K kmol}^{-1}. \tag{2}$$

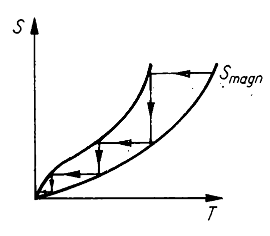


Bild 1.4.1. Adiabatische Entmagnetisierung und isotherme Magnetisierung. Im ungeordneten, entmagnetisierten Zustand ist die Entropie größer als im magnetisierten.

Lösung:

Zwischen den magnetischen Größen besteht die Beziehung

$$\boldsymbol{B} = \mu\boldsymbol{H} = \mu_0\boldsymbol{H} + \boldsymbol{M}, \tag{3}$$

worin

$$\boldsymbol{M} = \mu_0\varkappa\boldsymbol{H} \tag{4}$$

die Magnetisierung je Kubikmeter angibt. $\varkappa$ bezeichnet die **Suszeptibilität**. Als magnetische Polarisation definiert man

$$\boxed{\boldsymbol{J} = \chi\boldsymbol{H}} \quad \text{mit} \quad \boxed{\chi = \frac{M_r}{\varrho}\varkappa} \tag{5}$$

(M_r relative Molekülmasse, ϱ Massendichte).
Bei Änderung seiner Magnetisierung wird einem Körper je kmol die Energie

$$\mathrm{d}W_M = \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{J} = B\,\mathrm{d}J_B \tag{6}$$

zugeführt. Die Vektoren $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{J}$ werden im folgenden als gleich gerichtet vorausgesetzt.
Wird dem System außer der magnetischen auch thermische Energie δQ zugeführt, so ergibt sich für die Änderung der inneren Energie

$$\boxed{\mathrm{d}U = \delta Q + B\,\mathrm{d}J}\,. \tag{7}$$

Aus dem Vergleich mit dem ersten Hauptsatz $\mathrm{d}U = \delta Q - p\,\mathrm{d}V$ erhalten wir, daß die in 1.2. und 1.3. entwickelten Formeln auf Magnetisierungseffekte angewandt werden können, wenn gemäß

$$\boxed{V \to J, \qquad p \to -B} \tag{8}$$

das Volumen durch die magnetische Polarisation, der Druck durch den negativen Wert der magnetischen Flußdichte ersetzt wird. Nach dem ersten Hauptsatz schreiben wir

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}(\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V) = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + p\,\mathrm{d}V\right]. \tag{9}$$

Daraus ergibt sich nach (8)

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_J \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T \partial J - B\,\mathrm{d}J\right]. \tag{10}$$

Nach (1.2./10b) und (1.2./11b) gilt auf Grund von $U = F - TS$ die Beziehung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial T}\right]_V. \tag{11}$$

Mittels (8) folgt daraus

$$\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T = -T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{B}{T}\right)}{\partial T}\right]_J. \tag{12}$$

Bei einem adiabatischen Prozeß ist in (10) $\mathrm{d}S$ gleich Null. Den ersten Summanden in der eckigen Klammer (10) können wir durch $C_J\,\mathrm{d}T$ ersetzen, wobei C_J die Wärmekapazität bei konstanter magnetischer Polarisation angibt. Somit erhalten wir aus (10) und (12)

$$C_J\,\mathrm{d}T - T^2\left[\frac{\partial\left(\frac{B}{T}\right)}{\partial T}\right]_J \mathrm{d}J = B\,\mathrm{d}J = C_J\,\mathrm{d}T + \left[-\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_J T + B\right]\mathrm{d}J. \tag{13}$$

Das Differential der magnetischen Polarisation schreiben wir

$$\mathrm{d}J = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_B \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial J}{\partial B}\right)_T \mathrm{d}B. \tag{14}$$

(14) setzen wir in (13) ein. Das liefert für die Temperaturänderung $\mathrm{d}T$

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial J}{\partial B}\right)_T \mathrm{d}B}{C_J - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_B}. \tag{15}$$

Damit erhalten wir aus (1), (2), (3)

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_J = \frac{\mu_0 J}{C}, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial B}\right)_T = \frac{C}{\mu_0 T}, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_B = -\frac{J}{T}. \tag{16}$$

Diese Größen können wir in (15) einsetzen und integrieren:

$$\int_{T_A}^{T_B} \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_H^0 \frac{CH\,\mathrm{d}H}{\frac{\beta}{\mu_0} + CH^2} = \frac{1}{2}\int_{CH^2}^0 \frac{\mathrm{d}(CH^2)}{\frac{\beta}{\mu_0} + CH^2}. \tag{17}$$

In (17) bezeichnet T_A die Temperatur mit Feld, T_B die Temperatur ohne Feld. Ausgewertet ergibt sich

$$\boxed{\frac{T_B}{T_A} = \sqrt{\frac{\beta}{\beta + \mu_0 C H^2}}}\,. \tag{18}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$T_B = 1 \cdot \sqrt{\frac{0{,}12 \cdot 10^3}{0{,}12 \cdot 10^3 + 1{,}256 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}49 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{12}}}\ \mathrm{K} = 0{,}46\ \mathrm{K}.$$

Bei der adiabatischen Abkühlung verbleibt man auf einer Kurve konstanter Entropie. Diese errechnet sich aus

$$S = S(J, T) = S(J, 0) + \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_J \mathrm{d}T \tag{19}$$

für $J = 0$. Nach dem NERNSTschen Theorem ist $S(J, 0) = 0$. Mit zunehmender Temperatur wächst die Entropie. Es gilt also nach (19) $S(0, T) > 0$. Isotherme Magnetisierung verringert die Entropie. Sie bleibt jedoch größer als Null. Adiabatische Entmagnetisierung verringert die Temperatur, doch bleibt die Entropie konstant. Man kann sich also dem absoluten Nullpunkt prinzipiell beliebig nähern, ihn jedoch exakt nicht errechnen. In gleicher Weise verläuft der Beweis bei Anwendung anderer physikalischer Verfahren.

1.4.3. Oszillationsanteil der Zustandsgrößen

Die Untersuchung der Bandenspektren des Wasserstoffs ergibt für die Oszillation der beiden Atome eine Grundschwingung der Kreisfrequenz $\omega_0 = 8{,}28 \cdot 10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$. Berechnen Sie daraus den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität des Wasserstoffs und leiten Sie die Formeln für die Entropie und für die innere Energie ab. Wie verhalten sich die abgeleiteten Größen für hohe und für tiefe Temperaturen?

Lösung:

Nach (1.4./14) ist der Schwingungsanteil der Zustandssumme durch

$$Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega_0}{kT}} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \tag{1}$$

gegeben. Daraus folgt für den Beitrag der freien Energie, bezogen auf 1 kmol,

$$F_{\mathrm{Osz}} = -N_A kT \ln Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \frac{N_A \hbar\omega_0}{2} + N_A kT \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right). \tag{2}$$

Für die Entropie ergibt sich

$$S_{\mathrm{Osz}} = -\left(\frac{\partial F_{\mathrm{Osz}}}{\partial T_V}\right)_V = -R \ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right) + \frac{N_A \hbar\omega_0}{T\left(\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1\right)}, \tag{3}$$

für die innere Energie

$$U_{\mathrm{Osz}} = N_A \varepsilon_{\mathrm{Osz}} = F_{\mathrm{Osz}} + T S_{\mathrm{Osz}} = N_A \left(\frac{\hbar\omega_0}{2} + \frac{\hbar\omega_0}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}\right). \tag{4}$$

Aus (4) erhält man für den Beitrag zur molaren Wärmekapazität des idealen Gases bei konstantem Volumen

$$C_{V\mathrm{Osz}} = \left(\frac{\partial U_{\mathrm{Osz}}}{\partial T}\right)_V = R\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1\right)^2}. \tag{5}$$

Zur Diskussion der abgeleiteten Formeln setzen wir

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k}. \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall ist

$$T_0 = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-34} \cdot 8{,}28 \cdot 10^{14}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}}\ \mathrm{K} = 6300\ \mathrm{K}. \tag{6a}$$

Bei tiefen Temperaturen $T \ll T_0$ kann man $\exp(T_0/T) \gg 1$ setzen, womit aus (5) folgt

$$(C_{V\mathrm{Osz}})_{T \ll T_0} = R\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}. \tag{7}$$

In Übereinstimmung mit dem NERNSTschen Satz fällt der Oszillationsanteil der spezifischen Wärmekapazität bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt auf Null ab. In gleicher Weise verhält sich die Entropie nach (3), während freie Energie und innere Energie sich nach (2) und (4) der Nullpunktenergie

$$U_0 = N_{\mathrm{A}} \frac{\hbar\omega_0}{2} \tag{8}$$

nähern.

Im Falle sehr hoher Temperaturen $T \gg T_0$ kann die Exponentialfunktion in (5) durch $1 + T_0/T$ ersetzt werden, womit sich ergibt

$$(C_{V\mathrm{Osz}})_{T \gg T} = R\left(1 - \frac{1}{12}\frac{T_0^2}{T^2} \pm \cdots\right). \tag{9}$$

Für die Zustandsgrößen F, U, S folgt

$$(F_{\mathrm{Osz}})_{T \gg T_0} = \frac{N_{\mathrm{A}}\hbar\omega_0}{2} - RT \ln\frac{T}{T_0}, \qquad (S_{\mathrm{Osz}})_{T \gg T_0} = \frac{R}{1 + \ln\frac{T}{T_0}},$$

$$(U_{\mathrm{Osz}})_{T \gg T_0} = \frac{N_{\mathrm{A}}\hbar\omega_0}{2} + RT. \tag{10}$$

Jedes zweiatomige Molekül verhält sich somit bei hohen Temperaturen so, als wenn es zwei Freiheitsgrade der Oszillation besitzen würde, die zur inneren Energie je den Beitrag $kT/2$ entsprechend dem Gleichverteilungssatz liefern (vgl. Bild 1.4.2).

1.4.4. Anharmonische Schwingungen

Bei großen Amplituden wird die Oszillation anharmonisch. Die Energiezustände können in diesem Fall näherungsweise durch

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0\left[1 - x\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{1}$$

beschrieben werden. Berechnen Sie die innere Energie U und die molare Wärmekapazität C_V bei 1220 °C. Der Zusammenhang des **Anharmonizitätsfaktors** x mit der Dissoziationsenergie ε_D und der Kreisfrequenz ω_0 ist durch

$$x = \frac{\hbar\omega_0}{8\pi\varepsilon_D} \tag{2}$$

gegeben. Die Dissoziationsenergie beträgt für Wasserstoff $\varepsilon_D = 4{,}47$ eV, die Kreisfrequenz der Oszillation $\omega_0 = 8{,}32 \cdot 10^{14}$ s^{-1}.

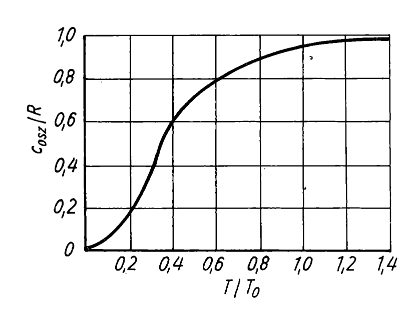


Bild 1.4.2. Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität (nach [13], S. 151)

Lösung:

Wir gehen aus von der Zustandssumme

$$Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0\left[1-x\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]}{kT}}. \tag{3}$$

Zur einfacheren Darstellung schreiben wir

$$u = \frac{\hbar\omega_0}{kT}$$

und erhalten damit aus (3) durch Umformung

$$Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \mathrm{e}^{-\frac{u}{2}(1-x)} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu}[1 + (n + 1)\, nxu + \cdots]. \tag{4}$$

Berücksichtigt man die Beziehung

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{u}},$$

so kann man für (4) auch schreiben

$$Z_{\mathrm{Osz}}^{(1)} = \mathrm{e}^{-\frac{u}{2}(1-x)} \left[\frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-u}} + xu \left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}u^2} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-nu} + \cdots\right]$$

$$= \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}(1-x)} \left[1 + 2x \frac{\hbar\omega_0}{kT} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right)^2} + \cdots\right]. \tag{5}$$

Die innere Energie je Kilomol berechnen wir gemäß (1.2./10) und (1.3./32):

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = RT^2 \frac{\partial \ln Z^{(1)}_{\text{Osz}}}{\partial T}. \tag{6}$$

Es folgt

$$U = N_\text{A} \frac{\hbar\omega_0}{2} (1 - x) + 2xRT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \left[\frac{\hbar\omega_0}{kT} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right)^2}\right]. \tag{7}$$

Für Wasserstoff gilt nach (1.4.3./6a)

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k} = 6300\ \text{K}.$$

Wir können daher bei der vorgegebenen Temperatur die Beziehung

$$\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \ll 1$$

voraussetzen. Damit erhalten wir aus (7) für die Korrektur der Energie U

$$\Delta U = 2xRT^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} \left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}\right) = 2xR \frac{T_0}{T} \left(-1 + \frac{T_0}{T}\right) \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}. \tag{8}$$

Die Korrektur der Wärmekapazität wird für $T \ll T_0$ nach (8) gleich

$$\Delta C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2xR \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}. \tag{9}$$

Wir setzen Zahlen ein und erhalten damit für die Anharmonizitätskonstante x

$$x = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 8{,}28 \cdot 10^{14}}{8 \cdot 3{,}14 \cdot 4{,}47 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}} = 0{,}030.$$

Damit folgt für die Energiekorrektur

$$\Delta U = 2 \cdot 0{,}030 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot \frac{6300}{1493} \left(-1 + \frac{6300}{1493}\right) \mathrm{e}^{-\frac{6300}{1493}}\ \text{J} = 100\ \text{J}.$$

Für die Korrektur der Wärmekapazität ergibt sich

$$\Delta C_V = 2 \cdot 0{,}030 \cdot 8{,}314 \left(\frac{6300}{1493}\right)^2 \left(\frac{6300}{1493} - 1\right) \mathrm{e}^{-\frac{6300}{1493}}\ \text{kJ kmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$
$$= 427\ \text{J kmol}^{-1}\ \text{K}^{-1}.$$

Bezogen auf den Meßwert nach Tabelle 1.1.3c, $C_V(1493) \approx C_V(1500) = 2{,}89R$, ist das eine Abweichung von 1,7%.

1.4.5. Rotationsanteil der spezifischen Wärmekapazität

Stellen Sie die Formel für den Rotationsanteil der Zustandsgrößen F und S auf. Wie groß ist der Anteil der Rotation an der spezifischen Wärmekapazität für HCl der Temperatur $-85\,°\text{C}$ (Siedepunkt bei Normaldruck)? Das Trägheitsmoment beträgt $I = 2{,}60 \cdot 10^{-47}$ kg m².

Lösung:

Nach (1.4./16) lautet die Zustandssumme für die Rotationsvorgänge des zweiatomigen Moleküls

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)\, e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}. \tag{1}$$

Im vorliegenden Fall ist $\tau = 1$. Für kleine Werte

$$T < T_{\mathrm{R}} = \frac{\hbar^2}{2Ik} \tag{2}$$

können wir uns auf das erste und das zweite Glied der Summe beschränken und schreiben

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{1}{\tau}\left(1 + 3e^{-2\frac{T_R}{T}}\right). \tag{3}$$

Im Falle größerer Werte $T > T_{\mathrm{R}}$ wenden wir die EULER-MACLAURINsche Formel (1.4./18) an. Wir definieren

$$(2l + 1)\, e^{-\frac{l(l+1)T_R}{T}} = f(l) \tag{4}$$

und erhalten

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty f(l)\, \mathrm{d}l + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{\mathrm{V}}(0) \pm \cdots \tag{5}$$

Transformiert man im ersten Summanden

$$\frac{2(l + 1)\, T_{\mathrm{R}}}{T} = \zeta, \tag{6}$$

so folgt

$$\int_0^\infty f(l)\, \mathrm{d}l = \frac{T}{T_{\mathrm{R}}} \int_0^\infty e^{-\zeta}\, \mathrm{d}\zeta = \frac{T}{T_{\mathrm{R}}}. \tag{7}$$

Weiter ergibt sich

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \frac{T}{T_{\mathrm{R}}}, \quad f'''(0) = -12\frac{T}{T_{\mathrm{R}}} + 12\frac{T^2}{T_{\mathrm{R}}^2} - \frac{T^3}{T_{\mathrm{R}}^3} \tag{8}$$

und damit aus (5)

$$Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \frac{T}{\tau T_{\mathrm{R}}}\left(1 + \frac{1}{3}\frac{T_{\mathrm{R}}}{T} + \frac{1}{15}\frac{T_{\mathrm{R}}^2}{T^2} + \cdots\right). \tag{9}$$

Als Rotationsanteil der freien Energie folgt aus (3) und (5), bezogen auf 1 kmol,

$$F_{\mathrm{Rot}} = -RT \ln Z_{\mathrm{Rot}}^{(1)} = \begin{cases} -RT \ln\left(1 + 3e^{-\frac{T_{\mathrm{R}}}{T}}\right) + RT \ln \tau & \text{für } T < T_{\mathrm{R}}, \\ -RT\left[\ln\frac{T}{T_{\mathrm{R}}} + \ln\left(1 + \frac{1}{3}\frac{T_{\mathrm{R}}}{T} + \frac{1}{15}\frac{T_{\mathrm{R}}^2}{T^2} + \cdots\right) - \ln \tau\right] & \text{für } T > T_{\mathrm{R}}. \end{cases} \tag{10}$$

Hieraus erhält man durch Reihenentwicklung

$$S_{\mathrm{Rot}} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \begin{cases} 6R\frac{T_{\mathrm{R}}}{T}\, e^{-\frac{2T_{\mathrm{R}}}{T}}\left(1 + \frac{T}{2T_{\mathrm{R}}} + \cdots\right) - R\ln\tau & (T < T_{\mathrm{R}}), \\ R\left(1 + \ln\frac{T}{T_{\mathrm{R}}} - \frac{1}{90}\frac{T_{\mathrm{R}}^2}{T^2} + \cdots\right) - R\ln\tau & (T > T_{\mathrm{R}}). \end{cases} \tag{11}$$

und daraus nach (1.3./17)

$$C_{V\mathrm{Rot}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \begin{cases} 12R\,\dfrac{T_\mathrm{R}^2}{T^2}\,\mathrm{e}^{-\frac{2T_\mathrm{R}}{T}} & (T < T_\mathrm{R}), \\ R\left(1 + \dfrac{1}{45}\,\dfrac{T_\mathrm{R}^2}{T^2} + \cdots\right) & (T > T_\mathrm{R}). \end{cases} \tag{12}$$

Wie man aus dem oberen Ausdruck (12) entnimmt, strebt der Rotationsanteil der spezifischen Wärmekapazität gegen Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert. Das Gas verhält sich dann so, als wenn es einatomig wäre. Bei ansteigenden Temperaturen wächst $(C_V)_\mathrm{Rot}$ auf einen Maximalwert $1{,}1R$ an und nähert sich dann asymptotisch R.
Für HCl ist

$$T_\mathrm{R} = \frac{\hbar^2}{2Ik} = \frac{(1{,}05\cdot 10^{-34})^2}{2\cdot 2{,}60\cdot 10^{-47}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}}\,\mathrm{K} = 15{,}4\,\mathrm{K}.$$

Am Siedepunkt unter Normaldruck $T = 188$ K erhält man aus der unteren Formel (12)

$$(C_V)_\mathrm{Rot} = R\left[1 + \frac{1}{45}\left(\frac{15{,}4}{188}\right)^2\right] = 1{,}00015R.$$

Die Abweichung vom klassischen Wert beträgt also nur noch 0,15‰.

1.4.6. Angeregte Elektronenzustände

Wasserstoff besitzt nach der Quantentheorie im Grundzustand $n_\mathrm{e} = 1$ einen Singuletterm, somit ist $g_1 = 1$. Der erste angeregte Zustand $n_\mathrm{e} = 2$ spaltet in die drei Zustände

$${}^2\mathrm{P}_{1/2}\left(l_\mathrm{e} = 1, j = \frac{1}{2}\right), \qquad {}^2\mathrm{P}_{3/2}\left(l_\mathrm{e} = 1, j = \frac{3}{2}\right), \qquad {}^2\mathrm{S}_{1/2}\left(l_\mathrm{e} = 0, j = \frac{1}{2}\right)$$

auf, d. h., es gilt $g_2 = 3$. Die beiden Niveaus ${}^2\mathrm{P}_{1/2}$ und ${}^2\mathrm{S}_{1/2}$ fallen bei Abwesenheit äußerer Felder zusammen, der dritte Phasenzustand ${}^2\mathrm{P}_{3/2}$ weicht nur geringfügig von den anderen beiden ab. Berechnen Sie auf Grund der BOHRschen Theorie für die Anregungsenergie

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -\frac{e^4 m}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2}\right) = \frac{3e^4 m}{32\varepsilon_0^2 h^2}, \tag{1}$$

worin $\varepsilon_0 = 8{,}854\cdot 10^{-12}\,\mathrm{A\,s\,V^{-1}\,m^{-1}}$ die elektrische Feldkonstante, m die Elektronenmasse bezeichnet, die Korrektur der freien Energie für ein Kilomol Wasserstoff. Die Temperatur betrage $T \triangleq 5000$ K.

Lösung:

Nach (1.4./13), (1.4./14), (1.4./17) sowie (1.4.5./9) ergibt sich die Zustandssumme

$$Z^{(1)} = (Z^{(1)}_\mathrm{Rot} Z^{(1)}_\mathrm{Osz})_{n_e=1} + (Z^{(1)}_\mathrm{Rot} Z^{(1)}_\mathrm{Osz} Z_\mathrm{A}^{(1)})_{n_e=2}$$
$$= \frac{T}{\tau T_\mathrm{R}(1)}\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{T_0(1)}{2T}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0(1)}{T}}}\,g_1 + \frac{T}{\tau T_\mathrm{R}(2)}\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{T_0(2)}{2T}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0(2)}{2T}}}\,g_2\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{kT}}. \tag{2}$$

Oszillationsfrequenz und Trägheitsmoment sind im angeregten Zustand etwas verschieden von den Werten des Grundzustandes. In der Zustandssumme wird das durch die Schreibweise $T_0(i)$ und $T_\mathrm{R}(i)$ $(i = 1, 2)$ bzw. $\omega_0(i)$, $I(i)$ zum Ausdruck gebracht.

Als Korrektur der freien Energie folgt aus (2)

$$\Delta F = -RT \ln \left[1 + \frac{(Z_{\mathrm{Rot}} Z_{\mathrm{Osz}} Z_{\mathrm{A}})_{n_e=2}}{(Z_{\mathrm{Rot}} Z_{\mathrm{Osz}})_{n_e=1}}\right]$$

$$= -RT \frac{g_2 T_{\mathrm{R}}(1)\, e^{-\frac{T_0(2)}{2T}}}{g_1 T_{\mathrm{R}}(2)\, e^{-\frac{T_0(1)}{2T}}} \frac{1 - e^{-\frac{T_0(1)}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_0(2)}{2T}}} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}. \qquad (3)$$

Hieraus lassen sich auch die Formeln zur Korrektur der übrigen Zustandsgrößen ableiten. Von maßgeblicher Bedeutung ist die Anregungsenergie $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Aus (1) erhält man, wenn man die numerische Rechnung mit $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ A s durchführt,

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{3}{4} \cdot 13{,}6 \text{ eV} = \frac{3}{4} \cdot 13{,}6 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1{,}63 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

und daraus

$$\frac{\Delta\varepsilon}{kT} = \frac{1{,}63 \cdot 10^{-18}}{5 \cdot 10^3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}} = 23{,}6, \qquad e^{-23{,}6} = 0{,}56 \cdot 10^{-10}.$$

Sofern nicht das Niveau des angeregten Elektronenzustandes nahe dem Grundterm liegt, bewirkt der Faktor $\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$, daß der Einfluß angeregter Zustände auf die thermodynamischen Größen nur sehr gering ist. Wir schätzen daher für Wasserstoff nur die Größenordnung der Korrektur ab und vernachlässigen dabei die Änderung der Oszillationsfrequenz und des Trägheitsmomentes. Damit folgt aus (3)

$$\Delta F \approx -8{,}314 \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 0{,}57 \cdot 10^{-10} \text{ kJ} = -0{,}01 \text{ J}.$$

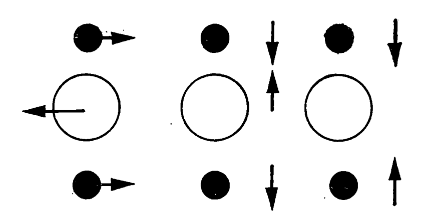


Bild 1.4.3. Schwingungszustände des linearen CO_2-Moleküls

1.4.7. Zustandsgrößen des linearen Moleküls (CO_2)

Kohlendioxid besteht aus linearen Molekülen (siehe Bild 1.4.3). Das lineare Molekül aus n Atomen hat allgemein drei Freiheitsgrade der Translation, zwei der Rotation, $3n - 5$ Freiheitsgrade der Oszillation. Im vorliegenden Fall ist $n = 3$. Für CO_2 gelten die folgenden Daten: $M_r = 44{,}01$, $I = 7{,}11 \cdot 10^{-46}$ kg m², $\omega_1 = \omega_2 = 1{,}256 \cdot 10^{14}$ s^{-1}, $\omega_3 = 2{,}61 \cdot 10^{14}$ s^{-1}, $\omega_4 = 4{,}59 \cdot 10^{14}$ s^{-1}. Stellen Sie die Formel für die innere Energie U auf. Wie groß ist C_V für $T = 800$ K?

Lösung:

Die Zustandssumme ist durch

$$Z = Z_{\mathrm{Tr}} Z_{\mathrm{Rot}} Z_{\mathrm{Osz}} \qquad (1)$$

mit

$$Z_{\mathrm{Tr}} = \left(\frac{eV}{h^3 N} \sqrt{2\pi mkT}^3\right)^N \qquad (2)$$

nach (1.3.5./7),

$$Z_{\text{Rot}} = \left[\frac{1}{\tau}\,\frac{T}{T_{\text{R}}}\left(1 + \frac{1}{3}\,\frac{T_{\text{R}}}{T} + \cdots\right)\right]^{N} \tag{3}$$

nach (1.4./16) und

$$Z_{\text{Osz}} = \prod_{i=1}^{4}\left(\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}\right)^{N} \tag{4}$$

analog (1.4./18) gegeben.
Auf Grund der Beziehungen

$$F = -NkT\ln Z, \qquad U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

nach (1.3./32) und (1.2./10a) sowie (1.2./10b) folgt für die Beiträge der einzelnen Größen zur inneren Energie

$$U_{\text{Tr}} = \frac{3}{2}\,RT, \tag{5}$$

$$U_{\text{Rot}} = RT\left(1 - \frac{1}{3}\,\frac{T_{\text{R}}}{T} - \cdots\right), \tag{6}$$

$$U_{\text{Osz}} = R\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{1}{2}\,T_i + \frac{T_i\,\mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}}\right). \tag{7}$$

Für die spezifische Wärmekapazität ergibt sich daraus

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\,R + R + R\sum_{i=1}^{4}\frac{T_i}{T^2}\,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}}{\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_i}{T}}\right)^2}. \tag{8}$$

Nach (1.4.3./6) erhält man

$$T_i = \frac{\hbar\omega_i}{k}, \tag{9}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$T_{1,2} = \frac{1{,}05\cdot 10^{-34}\cdot 1{,}256\cdot 10^{14}\ \text{K}}{1{,}38\cdot 10^{-23}} = 956\ \text{K}, \qquad T_3 = 1990\ \text{K}, \quad T_4 = 3940\ \text{K}.$$

Aus (8) folgt

$$C_V = R\left(\frac{3}{2} + 1 + 2\cdot 0{,}89 + 0{,}61 + 0{,}25\right) = 5{,}14R.$$

Der genaue Meßwert nach Tabelle 1.1.3c beträgt $C_V = 5{,}186R$. Die Abweichung liegt unter 1%. Sie ist auf die Anharmonizität der Schwingung, die Anregung höherer Energieniveaus und die Eigenschaften des realen Gases zurückzuführen.



Aufgaben

A 1.4.1. Eisenammoniumalaun wird in zwei Schritten durch adiabatische Entmagnetisierung abgekühlt. Das Magnetfeld sinkt dabei jeweils von $5\cdot 10^5\ \text{A m}^{-1}$ auf Null. Berechnen Sie die erreichte Temperatur, wenn die Ausgangstemperatur 4 K beträgt. ($C = 3{,}49\cdot 10^{-4}\ \text{m}^3\ \text{K}^{-1}$, $\beta = 0{,}12\ \text{kJ kmol}^{-1}\ \text{K}$)

A 1.4.2. Wie groß ist die erforderliche Schrittzahl s, wenn Eisenammoniumalaun von 4 K auf weniger als 0,05 K abgekühlt werden soll?

A 1.4.3. Die Grundschwingung der Stickstoffatome im Molekül erfolgt mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = 4{,}45 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Berechnen Sie den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität für $T = 500$ K.

A 1.4.4. Für welche Temperatur ist der Oszillationsfreiheitsgrad des Sauerstoffmoleküls voll eingeschwungen? Die Schwingung erfolgt mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = 2{,}98 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

A 1.4.5. Bestimmen Sie den Beitrag der Oszillation zur molaren Wärmekapazität für Chlor bei $T = 500$ K. Die Kreisfrequenz der Oszillation beträgt $\omega_0 = 1{,}06 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

A 1.4.6. Bestimmen Sie den Rotations- und den Oszillationsanteil der molaren Wärmekapazität von O_2 bei 300 K. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Meßwert nach Tabelle 1.1.3c. ($\omega_0 = 2{,}98 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $I = 1{,}91 \cdot 10^{-14}$ kg m^2)

A 1.4.7. Bestimmen Sie die Korrektur des Oszillationsanteils der molaren Wärmekapazität für Wasserstoff bei $T = 3000$ K infolge der Anharmonizität. ($\omega_0 = 8{,}28 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $x = 0{,}027$)

A 1.4.8. Bei welchen Temperaturen geht für Stickstoff der Rotationsanteil der Zustandsgrößen in den klassischen Wert über? Das Trägheitsmoment hat die Größe $I = 1{,}38 \cdot 10^{-46}$ kg m^2.

A 1.4.9. Berechnen Sie für das HCl-Molekül den Rotationsanteil der inneren Energie in dritter Näherung bei 20 K, bezogen auf ein Kilomol. ($I = 2{,}60 \cdot 10^{-47}$ kg m^2)

A 1.4.10. Bestimmen Sie den Rotationsbeitrag der spezifischen Wärmekapazität für gasförmigen Sauerstoff bei 1 K.

A 1.4.11. Wie groß ist für Chlorwasserstoff der Rotationsanteil der spezifischen Wärmekapazität bei 20 K?

A 1.4.12. Berechnen Sie das Maximum des Rotationsanteils der spezifischen Wärmekapazität. Bei welcher Temperatur wird dieses für HCl angenommen? ($I = 2{,}60 \cdot 10^{-47}$ kg m^2)

A 1.4.13. Wie groß ist für Sauerstoff der Beitrag des ersten angeregten Elektronenzustandes zur Wärmekapazität bei 3000 K? Der Grundzustand ist dreifach, der erste angeregte Zustand zweifach entartet. Die Anregungsenergie beträgt 1,0 eV. Die Änderungen der Oszillationsfrequenz und des Trägheitsmomentes sind zu vernachlässigen.

A 1.4.14. Bestimmen Sie die molare Wärmekapazität des Wasserdampfes bei 100 °C. Die Oszillationsfrequenzen betragen $\omega_1 = 3{,}01 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_2 = 6{,}78 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_3 = 7{,}03 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Für die Rotation kann der klassische Beitrag angenommen werden.

A 1.4.15. Stellen Sie die Formel für die Zustandssumme von CH_4 bei Temperaturen $T \gg T_R$ auf.

A 1.4.16. Bestimmen Sie den Symmetriefaktor τ für CH_4, CH_3D, CH_2D_2, CHD_3, CD_4.

A 1.4.17. Wie aus spektroskopischen Messungen folgt, hat NH_3 die Trägheitsmomente $I_\xi = 4{,}4 \cdot 10^{-47}$ kg m^2, $I_\eta = I_\zeta = 2{,}8 \cdot 10^{-47}$ kg m^2. Die Kreisfrequenzen der Oszillationen betragen $\omega_1 = 1{,}76 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_2 = 6{,}28 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_3 = \omega_4 = 3{,}08 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$, $\omega_5 = \omega_6 = 6{,}43 \cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Berechnen Sie die molare Wärmekapazität bei 400 K.

A 1.4.18. Stellen Sie aus der partiellen Ableitung des Druckes nach der Temperatur und nach dem Volumen eine Formel für die Differenz zwischen C_p und C_V auf. Leiten Sie zur Darstellung dieser Größe in der Umgebung des absoluten Nullpunktes die Verknüpfung mit der isobaren Ausdehnung und der isothermen Kompressibilität ab.

2. Phasenübergänge zwischen Gleichgewichtszuständen

2.1. Reale Gase

E Einführung

Das van-der-Waalssche Gas

Die Zustandsgleichung des **idealen** Gases gilt unter der Voraussetzung, daß die Gastemperatur weit über der Kondensations- bzw. Siedetemperatur liegt und daß der Gasdruck so niedrig ist, daß die von den Molekülen aufeinander ausgeübten Kräfte vernachlässigt werden können. Das Modell des **realen** Gases beschreibt das Verhalten des komprimierten Gases und die Vorgänge bei der Verflüssigung. Es berücksichtigt das **Volumen** der Moleküle und die zwischen ihnen wirkenden **Anziehungs- und Abstoßungskräfte.**

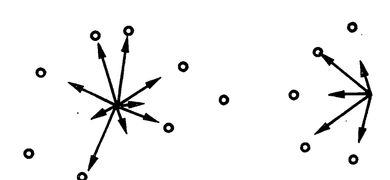


Bild 2.1.1. Wechselwirkungskräfte im Innern des Gases und an der Trennwand

Im Innern eines Gases heben sich die von den verschiedenen Richtungen auf ein Molekül ausgeübten Kräfte gegenseitig auf. An der Trennwand dagegen gehen sie nur von einer Seite aus (vgl. Bild 2.1.1) und führen zu einem meßbaren Effekt.
Der äußere Druck auf die Behälterwände ist der Gasexpansion entgegengerichtet. Diese wird auch durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle gebremst. Die Anziehungskraft zwischen den Molekülen vergrößert daher die Wirkung des äußeren Druckes p um einen Summanden p_Z, der als **Kohäsionsdruck** bezeichnet wird.
Der Kohäsionsdruck ist proportional der Dichte des Gases und der auf ein Molekül am Rande ausgeübten Kraft. Die Dichte des Gases ist proportional dem Molvolumen V_m. Desgleichen ist die auf ein Molekül ausgeübte Kraft proportional der Konzentration der Moleküle und damit der Dichte, d. h. ebenfalls proportional $1/V_m$.

Bezeichnen a_1, a_2, a Konstanten, so gilt also für den Kohäsionsdruck

$$p_Z = \frac{a_1}{V_m} \frac{a_2}{V_m} = \frac{a}{V_m^2}. \tag{1}$$

Die Größe a stellt in erster Näherung eine temperaturunabhängige Materialgröße dar.

Nach dem VAN-DER-WAALSschen Modell des realen Gases werden die Moleküle bei Zusammenstößen als starre Kugeln behandelt. Die Mittelpunkte zweier Moleküle können sich nur bis auf einen Kugeldurchmesser $2r_S$ nähern.

Bei gleichen Molekülen kann man einer der stoßenden Kugeln anstelle ihres geometrischen Durchmessers $2r_S$ den wirksamen Stoßdurchmesser $4r_S$ zuordnen und dafür bei der gestoßenen Kugel mit dem Durchmesser Null rechnen (vgl. Bild 2.1.2).

Für das wirksame Stoßvolumen des ersten Teilchens folgt daraus $\frac{3}{4}\pi(2r_S)^3$, für das des zweiten Null. Im Mittel erhält man je Kilomol das **Stoßvolumen**

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi r_S^3, \tag{2}$$

um das sich das Gasvolumen scheinbar verringert. Das Stoßvolumen, das den Berechnungen über die Anzahl der Stöße und damit über die Korrektur des Druckes gegenüber dem Modell des idealen Gases zugrunde liegt, ist somit gleich dem **vierfachen Eigenvolumen** der Gasteilchen.

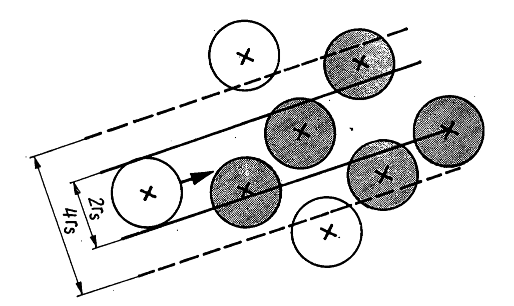


Bild 2.1.2. Wirkungsquerschnitt bei gleichen Molekülen. Gestoßen wird jedes Molekül, dessen Mittelpunkt in der Wirkungssphäre mit dem Durchmesser $2r_S$ liegt.

Setzt man die Korrekturglieder (1) und (2) in die Gleichung des idealen Gases ein, so erhält man die **van-der-Waalssche Gleichung**

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \tag{3}$$

Für das Gas mit der Stoffmenge n besteht zwischen seinem Volumen und dem Molvolumen die Beziehung $V = nV_m$. Damit ergibt sich

$$\boxed{\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT}. \tag{4}$$

Zweiphasengebiet und kritischer Punkt

Löst man die VAN-DER-WAALSsche Gleichung (3) nach dem Druck auf, so folgt bei Vernachlässigung der Korrekturgrößen zweiter Ordnung

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \tag{5}$$

Bei hinreichend großen Werten der Temperatur und des Molvolumens V_m ist in (5) nur der erste Summand von Bedeutung. Die Isothermen sind für große Werte der Temperatur daher wie beim idealen Gas Hyperbeln.
Um die Abweichung des realen Gases nach dem VAN-DER-WAALSschen Modell vom idealen Gas zu fixieren, differenziert man (5) nach V_m:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}. \tag{7}$$

Die erste Ableitung (6) verschwindet für

$$RT V_m^3 = 2a(V_m - b)^2. \tag{8}$$

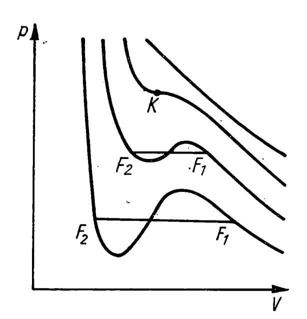


Bild 2.1.3. Isothermen des realen Gases. K kritischer Punkt, F_1 beginnende Verflüssigung, F_2 vollständige Verflüssigung

Aufgelöst nach V_m ergibt sich bei Vernachlässigung der Größen zweiter Ordnung für die Wurzeln der Gleichung (8)

$$V_{m1,2} = \frac{a}{RT} \pm \sqrt{\frac{a^2}{R^2T^2} - \frac{4ab}{RT}}. \tag{9}$$

Aus den Gleichungen (6) bis (9) folgt: Bei großen Werten V_m, bei denen in (6) der erste Summand bestimmend ist, steigt der Druck mit abnehmendem Volumen V_m, bis sich für $V_m = V_{m2}$ ein Maximum mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T < 0 \tag{10}$$

ergibt. Mit weiter abnehmendem Volumen müßte sich p verringern, bis für $V = V_{m1}$ das Minimum erreicht wird.

Tatsächlich wird dieser Zustand $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$ auf der Isothermen nicht durchlaufen, da bereits vorher, im Punkte F_1 nach Bild 2.1.3, die **Verflüssigung** des Gases einsetzt. Es sind dann zwei Phasen vorhanden, die flüssige und die gasförmige. Im Zweiphasengebiet bleibt der Druck bei konstanter Temperatur und abnehmendem Volumen bis zur vollständigen Verflüssigung im Punkte F_2 konstant. Die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes erfolgt in 2.2.1. Nach der vollständigen Verflüssigung steigt der Druck stark an, wenn das Volumen weiter verringert wird.
Mit wachsenden Werten T rücken die beiden Wurzeln (9) zusammen. Sie fallen nach (8) auf einen Punkt, wenn die erste und die zweite Ableitung des Druckes nach dem Molvolumen verschwinden, d. h., wenn

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \tag{11}$$

erfüllt ist. Dieser Punkt im p, V-Diagramm heißt **kritischer Punkt**, die zugeordneten Werte p_k, T_k, V_k kritischer Druck, kritische Temperatur, kritisches Molvolumen.
Nach (6) und (7) sind die kritischen Daten durch

$$\frac{-RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \qquad \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0 \tag{12}$$

festgelegt. Die VAN-DER-WAALSsche Gleichung (3) besagt

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}. \tag{3a}$$

Bei bekannten Meßwerten p_k, T_k, V_k lassen sich diese drei Gleichungen nur erfüllen, wenn außer den VAN-DER-WAALSschen Größen a und b auch die Gaskonstante R als Variable aufgefaßt wird. Für jedes reale Gas ist daher in der Umgebung des kritischen Zustandes mit einer **individuellen Gaskonstanten** R zu rechnen, die von der **universellen Gaskonstanten** $N_A k$ **des idealen Gases** abweicht.
Durch Auflösen der Gleichungen (12) und (3a) folgt

$$a = 3 p_k V_k^2, \qquad b = \frac{V_k}{3}, \qquad R = \frac{8 p_k V_k}{3 T_k}. \tag{13}$$

Beispiel 2.1.1. **Van-der-Waalssche Konstanten**

Für Wasserstoff lauten die kritischen Daten, bezogen auf ein Kilomol,

$$T_k = 33{,}2\ \text{K}, \qquad p_k = 1{,}29\ \text{MPa}, \qquad V_k = 0{,}065\ \text{m}^3\,\text{kmol}^{-1}.$$

Daraus folgen als VAN-DER-WAALSsche Konstanten nahe dem kritischen Punkt

$$a = 3 \cdot 1{,}29 \cdot 10^6 \cdot (0{,}065)^2\ \text{Pa m}^6\,\text{kmol}^{-2} = 1{,}63 \cdot 10^4\ \text{Pa m}^6\,\text{kmol}^{-2},$$

$$b = \frac{0{,}065}{3}\ \text{m}^3\,\text{kmol}^{-1} = 0{,}022\ \text{m}^3\,\text{kmol}^{-1},$$

$$R = \frac{8 \cdot 1{,}29 \cdot 10^6 \cdot 0{,}065}{3 \cdot 33{,}2}\ \text{J kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 6{,}73 \cdot 10^3\ \text{J kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

Die individuelle Gaskonstante ist kleiner als die universelle $N_A k$. Da R proportional der Anzahl der Teilchen je Kilomol ist, folgt, daß sich in der Nähe des kritischen Punktes die Moleküle zu Assoziaten vereinigen. Diese lösen sich hinreichend weit vom kritischen Zustand entfernt auf, so daß dort mit der universellen Gaskonstanten zu rechnen ist.

Beispiel 2.1.2. **Van-der-Waalsches und ideales Gas**

Für Wasserstoff bei 300 K und $V_m = 1\ m^3$, weitab vom kritischen Zustand, erhält man

$$p = \left(\frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300}{1 - 0{,}022} - \frac{1{,}63 \cdot 10^4}{1^2}\right) \text{Pa} = 2{,}53 \text{ MPa}.$$

Das ideale Gas zeigt im Vergleich dazu den Druck

$$p = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 300}{1} \text{ Pa} = 2{,}49 \text{ MPa},$$

also nur eine geringfügige Abweichung.

Virialform der Zustandsgleichung

Die Ergebnisse der VAN-DER-WAALSschen Gleichung lassen sich mit den Meßwerten nicht vollständig in Einklang bringen. Nach **Kammerlingh-Onnes** schreibt man daher die Zustandsgleichung in Form der Potenzreihe

$$pV = nRT\left(1 + \frac{nB}{T} + \frac{n^2C}{V^2} + \cdots\right). \tag{14}$$

(14) heißt Virialform der Zustandsgleichung, B zweiter, C dritter Virialkoeffizient. In den meisten Fällen reicht es aus, die Entwicklung bis zum zweiten Virialkoeffizienten vorzunehmen. Die VAN-DER-WAALSsche Gleichung ergibt sich im Spezialfall

$$B = b - \frac{a}{RT}, \tag{14a}$$

wenn nur Korrekturen erster Ordnung berücksichtigt werden. Die Berechnung der Virialkoeffizienten erfolgt aus der Zustandssumme. Im Gegensatz zum idealen Gas hängt die Energie ε eines Teilchens in der betrachteten Phasenzelle nicht nur von der Geschwindigkeit, sondern zusätzlich von der Wechselwirkung mit anderen Teilchen ab. Daher hat man zu schreiben

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_{x1}^2 + \cdots + p_{zN}^2\right) + \varepsilon_W(x_1, \ldots, z_N). \tag{15}$$

ε_W bezeichnet das Potential der Wechselwirkungskräfte. Es ist eine Funktion der Lagekoordinaten. Für das Phasenintegral erhält man nach (1.3./5) bzw. (1.3.5./5)

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, d\Gamma = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{x1}^2 + \cdots p_{zN}^2}{2mkT}}\, dp_{x1} \ldots dp_{zN}$$

$$\times \int\limits_{-\infty}^{\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_W}{kT}}\, dx_1 \ldots dz_N. \tag{16}$$

Mittels (1.3./6) und (1.3.2./7) ergibt sich

$$Z = Z_{id} \frac{1}{V^N} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_W}{kT}}\, dx_1 \ldots dz_N, \tag{17}$$

wobei Z_{id} das Zustandsintegral (1.3.5./7) kennzeichnet, das die Zustandssumme für die Transversalbewegungen des idealen Gases angibt.
Für ein Gas mit **schwacher Wechselwirkung** kann man

$$\frac{1}{V^N} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_W}{kT}} \, \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}z_N = 1 - \delta \tag{18}$$

setzen. δ stellt eine kleine Korrekturgröße dar, die für das ideale Gas den Wert Null annimmt.
Nach (8) folgt für die freie Energie des realen Gases

$$F = -kT \ln Z = F_{\mathrm{id}} - kT \ln (1 - \delta), \tag{19}$$

für den Druck

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p_{\mathrm{id}} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln (1 - \delta). \tag{20}$$

Entwickelt man die Zustandsgleichung (14) bis zum zweiten Virialkoeffizienten, so ergibt sich durch Vergleich

$$\frac{\partial \ln (1 - \delta)}{\partial V} = \frac{n^2 B}{V^2} N_{\mathrm{A}} \tag{21}$$

und wegen $\ln (1 - \delta) = -\delta$ für $|\delta| \ll 1$

$$\delta = \frac{n^2 N_{\mathrm{A}} B}{V}. \tag{22}$$

Ist die aus der Wechselwirkung resultierende Energie $kT\delta$ klein, so erhält man für die Zustandssumme und für die freie Energie aus (16) und aus (19)

$$\boxed{Z = Z_{\mathrm{id}} \left(1 - \frac{n^2 B}{V} N_{\mathrm{A}}\right)} \quad (23\mathrm{a}), \qquad \boxed{F = F_{\mathrm{id}} + \frac{n^2 RBT}{V}}. \quad (23\mathrm{b})$$

Für den zweiten Virialkoeffizienten folgt aus (22) und (23)

$$B = \frac{V\delta}{n^2 N_{\mathrm{A}}} = \frac{1}{n^2 V^{N-1} N_{\mathrm{A}}} \int \cdots \int \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_W}{kT}}\right) \mathrm{d}x_1 \ldots \mathrm{d}z_N. \tag{24}$$

Potentiale der Wechselwirkung

Das **„starr-elastische Potential“** (vgl. Bild 2.1.4) identifiziert die Moleküle als starre Kugeln, zwischen denen Anziehungskräfte bestehen. Der Annäherung beider Molekülschwerpunkte auf einen Abstand $r < 2r_{\mathrm{S}}$ ($2r_{\mathrm{S}}$ wirksamer Moleküldurchmesser) wird unendlich großer Widerstand entgegengesetzt (starrer Bereich). Im elastischen Bereich $r > 2r_{\mathrm{S}}$ wirken Anziehungskräfte, die sich mit wachsenden Werten r verringern. Das Potential dieser Anziehungskräfte wird durch

$$\varepsilon(r) = -\frac{\beta}{r^m} \quad (r > 2r_{\mathrm{S}}) \tag{25}$$

genähert. Beste Übereinstimmung ergibt sich im allgemeinen für $m = 6$.

Das **Lennard-Jones-Potential** (vgl. Bild 2.1.5) setzt sich aus einem anziehenden und einem abstoßenden Anteil zusammen:

$$\varepsilon(r) = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m}. \tag{26}$$

Beste Annäherung an die experimentellen Werte wird für $m = 6$, $n = 9, \ldots, 12$ erreicht.

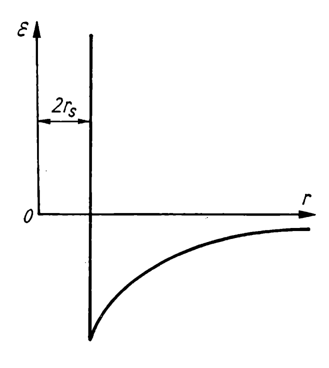


Bild 2.1.4. Potentialverlauf nach dem starr-elastischen Modell. Für $r < 2r_S$ ist ε unendlich groß.

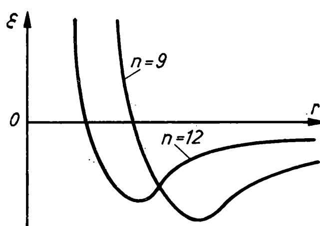


Bild 2.1.5. Potentialverlauf nach dem Lennard-Jones-Modell

Zweiter Virialkoeffizient und Wechselwirkung

Die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten auf Grund der Gleichung (24) wird in den folgenden Ausführungen nur kurz skizziert: In der Zustandssumme ergeben sich durch die Wechselwirkung zweier Teilchen *1* und *2* nur für den kurzen Zeitabschnitt, in dem die beiden Teilchen zusammenstoßen, Beiträge. Besteht das Gas aus N Teilchen, so kann das wechselwirkende Paar nach $N(N-1)/2$ verschiedenen Möglichkeiten gebildet werden, und es folgt

$$B = \frac{N(N-1)}{2V^{N-1}n^2N_A} \int \cdots \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}\right) dx_1 \ldots dz_2\, dx_3 \ldots dz_N. \tag{27}$$

Darin hängt die Wechselwirkungsenergie ε_{12} zwischen dem ersten und dem zweiten Teilchen nur von den Relativkoordinaten

$$x^- = x_1 - x_2, \qquad y^- = y_1 - y_2, \qquad z^- = z_1 - z_2 \tag{28}$$

ab. Die Integration über $dx_3 \ldots dz_N$ liefert V^{N-2}. Führt man die Koordinaten

$$x^+ = \frac{x_1 + x_2}{2}, \qquad y^+ = \frac{y_1 + y_2}{2}, \qquad z^+ = \frac{z_1 + z_2}{2} \tag{29}$$

ein, so ergibt sich aus (27)

$$B = \frac{N(N-1)}{2Vn^2N_A} \int \dots \int \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{12}}{kT}}\right) \frac{\partial(x_1 \dots z_2)}{\partial(x^- \dots z^+)} \, dx^- \dots dz^+ . \tag{30}$$

Für die Funktionaldeterminante erhält man den Wert

$$\frac{\partial(x_1 \dots z_2)}{\partial(x^- \dots z^+)} = \frac{1}{2^3} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1. \tag{31}$$

Das Integral über $dx^+ \, dy^+ \, dz^+$ hat den Wert V. Ferner kann man $N(N-1) = n^2N_A{}^2$ setzen. Führt man Kugelkoordinaten ein, so ist $\varepsilon_{12} = \delta(r)$, und es folgt

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right) r^2 \, dr. \tag{32}$$

Für das LENNARD-JONES-Potential $\varepsilon(r)$ nach (26) ergibt sich mit der Gammafunktion nach (1.3.2./7)

$$B = \frac{2\pi N_A}{3} \left(\frac{\alpha y}{\beta}\right)^{\frac{3}{m-n}} \left[\Gamma\left(\frac{n-3}{3}\right) - \frac{3}{n} \sum_{i=1}^{\infty} \Gamma\left(\frac{m-3}{n}\right) \frac{y^i}{i!}\right] \tag{33}$$

mit

$$y = \frac{\beta}{kT} \left(\frac{kT}{\alpha}\right)^{\frac{m}{n}}. \tag{34}$$

P **Probleme**

2.1.1. Reduzierte Zustandsgleichung

Sauerstoff und Wasserdampf befinden sich im kritischen Zustand. Berechnen Sie für jedes der beiden Gase die Zunahme des Druckes, wenn die Temperatur bei konstantem Volumen um 10 K erhöht wird. Die kritischen Daten sind Tabelle 2.1.1 zu entnehmen.

Lösung:

In der VAN-DER-WAALSschen Gleichung (2.1./3) ersetzen wir die Größen a, b, R gemäß (2.1./13) durch die kritischen Daten p_k, T_k, V_k. Damit folgt

$$\left(p + \frac{3p_k V_k^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_k}{3}\right) = \frac{8p_k V_k}{3T_k} T. \tag{1}$$

Führen wir als dimensionslose Größen die reduzierten Zustandsvariablen

$$p_r = \frac{p}{p_k}, \quad V_r = \frac{V}{V_k}, \quad T_r = \frac{T}{T_k} \tag{2}$$

ein, so ergibt (1) die reduzierte Zustandsgleichung

$$\boxed{\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r}. \tag{3}$$

Wir lösen diese nach p_3 auf, womit folgt

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}. \tag{4}$$

Im kritischen Zustand haben p_r, T_r, V_r den Wert 1. Wird die reduzierte Temperatur T_r um $\varDelta$ erhöht, während das Volumen konstant bleibt, so folgt aus (4) für p_r

$$p_r = \frac{8(1 + \varDelta)}{3 - 1} - \frac{3}{1} = 1 + 4\varDelta.$$

Die weitere numerische Rechnung ergibt für Sauerstoff:

$$T_k = 154{,}3\ \text{K}, \quad p_k = 5{,}04\ \text{MPa}, \quad \varDelta = 10\ \text{K}/T_k = 0{,}0649,$$
$$p_r = 1 + 4\varDelta = 1{,}260, \quad p = 6{,}35\ \text{MPa}.$$

Für Wasserdampf folgt

$$T_k = 647{,}3\ \text{K}, \quad p_k = 22{,}1\ \text{MPa}, \quad \varDelta = 10\ \text{K}/T_k = 0{,}0154,$$
$$p_r = 1{,}062, \quad p = 23{,}5\ \text{MPa}.$$

2.1.2. Ausdehnungskoeffizient α, Druckkoeffizient β, Kompressibilität $\varkappa$

Berechnen Sie den isobaren Ausdehnungskoeffizienten α, den isochoren Druckkoeffizienten β und die isotherme Kompressibilität $\varkappa$ des Wasserdampfes bei 800 K Temperatur und 1 MPa Druck. Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit denen des idealen Gases. Dabei ist nach Tabelle 2.1.1 $a = 0{,}554\ \text{MPa m}^6\ \text{kmol}^{-2}$, $b = 0{,}031\ \text{m}^3\ \text{kmol}^{-1}$ zu setzen.

Lösung:

Die genannten Größen sind allgemein definiert:

$$\alpha = \frac{1}{V} \lim_{\Delta T \to 0} \frac{V(p, T + \Delta T) - V(p, T)}{\Delta T} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1}$$

$$\beta = \frac{1}{p} \lim_{\Delta T \to 0} \frac{p(V, T + \Delta T) - p(v, T)}{\Delta T} = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{2}$$

$$\varkappa = -\frac{1}{V} \lim_{\Delta p \to 0} \frac{V(T, p + \Delta p) - V(T, p)}{\Delta p} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{3}$$

Wir stellen die VAN-DER-WAALSsche Gleichung für ein Kilomol mittels

$$f = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) - RT = 0 \tag{4}$$

dar und erhalten

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_p} = \frac{1}{V}\frac{R}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a(V - b)}{V^3}}. \tag{5}$$

Bei kleinen Korrekturgrößen kann man $pV = RT + bp - \frac{a}{V}$ schreiben, woraus

$$\alpha \approx \frac{R}{RT + bp - \frac{2a}{V}} \approx \frac{1}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{pV^2}\right) \tag{5a}$$

folgt. Ebenso ergibt sich aus (3) und (4) mittels

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_T$$

für die isotherme Kompressibilität

$$\varkappa = \frac{1}{V} \frac{V - b}{\left(p + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{V^3}(V - b)} = \alpha \frac{V - b}{R} \approx \frac{1}{p}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{pV^2}\right). \tag{6}$$

Für den isochoren Druckkoeffizienten β ergibt sich unter Verwendung der Formeln (1) und (3)

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{p}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\varkappa p} = \frac{R}{p(V - b)} \approx \frac{1}{T}\left(1 + \frac{a}{pV^2}\right). \tag{7}$$

Da V in (5) bis (7) nur in den Korrekturgliedern auftritt, kann diese Größe aus der Gleichung des idealen Gases berechnet werden:

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 800}{10 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4}\ \text{m}^3 = 6{,}78\ \text{m}^3.$$

Wir setzen die vorgegebenen Werte in (5a), (6) und (7) ein. Damit folgt für die Koeffizienten des realen Gases

$$\alpha = \frac{1}{800}\left(1 - \frac{0{,}031}{6{,}78} + \frac{2 \cdot 0{,}554}{1 \cdot 6{,}78^2}\right)\ \text{K}^{-1} = 0{,}001\,274\ \text{K}^{-1},$$

$$\beta = \frac{1}{800}\left(1 + \frac{5{,}65}{10 \cdot 6{,}78^2}\right)\ \text{K}^{-1} = 0{,}001\,265\ \text{K}^{-1},$$

$$\varkappa = \frac{1}{10^6}\left(1 - \frac{0{,}031}{6{,}78} + \frac{5{,}65}{1 \cdot 6{,}78^2}\right)\ \text{Pa}^{-1} = 1{,}018 \cdot 10^{-6}\ \text{Pa}^{-1}.$$

Gegen das ideale Gas weicht α um 2,0%, β um 1,2%, $\varkappa$ um 1,8% ab.

2.1.3. Virialform der van-der-Waalsschen Gleichung

Stickstoff hat nach Tabelle 2.1.1 die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder $a = 0{,}136$ MPa m^6 kmol^{-2}, $b = 0{,}039$ m^3 kmol^{-1}. Leiten Sie daraus die Virialkoeffizienten B und C ab. Berechnen Sie die **Boyle-Temperatur** T_B, d. h. die Temperatur, für die der zweite Virialkoeffizient verschwindet:

$$\boxed{B(T_B) = 0}.$$

Welche Werte des Virialkoeffizienten B ergeben sich für $T = T_B \pm 50$ K, ± 150 K, ± 250 K?

Lösung:

Nach der VAN-DER-WAALSschen Zustandsgleichung (2.1./4) gilt

$$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \tag{1}$$

Diese Gleichung schreiben wir

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} = \frac{nRT}{V}\left(1 + \frac{nb}{V} + \frac{n^2b^2}{2V^2} + \cdots - \frac{na}{RTV}\right). \tag{2}$$

Aus dem Vergleich der Zustandsgleichung (2) mit der Zustandsgleichung in der Virialform (2.1./14)

$$p = \frac{nRT}{V}\left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \cdots\right) \tag{3}$$

folgt für die Virialkoeffizienten B und C

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (4), \qquad C = \frac{b^2}{2}. \tag{5}$$

Schreiben wir die Zustandsgleichung in der Form

$$pV = n(RT + B'p + C'p^2 + \cdots), \tag{6}$$

so ergibt sich, wenn in den Gliedern höherer Ordnung p gemäß (6) eingesetzt wird,

$$p = \frac{nRT}{V}\left(1 + \frac{nB'}{V} + n^2\frac{B'^2 + C'RT}{V^2} + \cdots\right),$$

woraus durch Vergleich mit (3) folgt

$$B = B' \quad (7), \qquad C = B'^2 + C'RT. \tag{8}$$

Als BOYLE-Temperatur T_B erhält man aus (4)

$$T_B = \frac{a}{bR}. \tag{9}$$

Mit den vorliegenden Werten ergibt sich als BOYLE-Temperatur des Stickstoffs

$$T_B = \frac{0{,}136 \cdot 10^6}{0{,}039 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3}\,\mathrm{K} = 420\,\mathrm{K}.$$

Der Meßwert liegt bei 323 K, die Abweichung ist also noch sehr groß.
Für den Zahlenwert des zweiten Virialkoeffizienten B bei 470 K erhalten wir aus (4)

$$B = \left(0{,}039 - \frac{0{,}136 \cdot 10^6}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 470}\right)\,\mathrm{m^3\,kmol^{-1}} = 0{,}004\,\mathrm{m^3\,kmol^{-1}}.$$

Ferner erhält man die Werte entsprechend der folgenden Aufstellung:

Tabelle zu 2.1.3. $B(T)$ für N_2

T in K	B in $m^3\,kmol^{-1}$ Meßwert	B in $m^3\,kmol^{-1}$ berechneter Wert
170	−0,052	−0,057
270	−0,010	−0,022
370	0,006	−0,005
420	0,011	0
470	0,015	0,004
570	0,021	0,010
670	0,024	0,015

Ferner erhält man nach (5) $C = 0{,}76 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^6\,kmol^{-2}}$.

2.1.4. Zustandsgrößen des van-der-Waalsschen Gases

Ein Gefäß mit dem Volumen $V = 50\ \text{cm}^3$ enthält 1 g Helium von $T_1 = 400$ K. Stellen Sie die Formeln für die freie Energie F, die Entropie S, die innere Energie U auf. Wie verändert sich die freie Energie bei Erwärmung des Gases auf $T_2 = 500$ K, wenn das Volumen konstant bleibt? Helium ist als VAN-DER-WAALSsches Gas mit den Konstanten $a = 0{,}0034\ \text{MPa}\ \text{m}^6\ \text{kmol}^{-2}$, $b = 0{,}024\ \text{m}^3\ \text{kmol}^{-1}$ zu behandeln.

Lösung:

Die freie Energie des realen Gases beträgt nach (2.1./23)

$$F = F_{\text{id}} + \frac{n^2 RBT}{V}. \tag{1}$$

Bei einem VAN-DER-WAALSschen Gas mit dem zweiten Virialkoeffizienten nach (2.1./14a) ergibt sich

$$\boxed{F = F_{\text{id}} + \frac{n^2}{V}(RbT - a)}. \tag{2}$$

Als Entropie erhält man

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{\text{id}} - n^2 \frac{R}{V}\left[\frac{\partial}{\partial T}(BT)\right]_V = S_{\text{id}} - \frac{n^2 Rb}{V}. \tag{3}$$

Die innere Energie wird gleich

$$U = F + TS = U_{\text{id}} - \frac{n^2 RT}{V}\frac{\partial B}{\partial T} = U_{\text{id}} - \frac{n^2 a}{V}. \tag{4}$$

In (4) kommt zum Ausdruck, daß mit der Vergrößerung des Volumens Arbeit gegen die Anziehungskraft der Gasteilchen verbunden ist. Die innere Energie des Gases vergrößert sich dadurch.

Für die Änderung der freien Energie bei isochorer Temperaturerhöhung folgt aus (1)

$$\Delta F = \Delta F_{\text{id}} + \frac{n^2 Rb}{V}\Delta T. \tag{5}$$

Die Änderung der freien Energie ist also bei einem isochoren Prozeß auch vom VAN-DER-WAALSschen Korrekturglied b abhängig. Dagegen erhält man für die Änderung der Entropie und der inneren Energie aus (3) und (4)

$$\Delta S = \Delta S_{\text{id}}, \qquad \Delta U = \Delta U_{\text{id}}. \tag{6}$$

Nach 1.3.5. ist die freie Energie des idealen einatomigen Gases

$$F_{\text{id}} = -nRT\left[1 + \ln\frac{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3}\right]. \tag{7}$$

Damit erhält man in Verbindung mit (1) für die Änderung der freien Energie bei Erhöhung der Temperatur und gleichbleibendem Volumen

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta F_{\text{id}} + \frac{n^2}{V} Rb(T_2 - T_1) \\ &= -nR\left[T_2 - T_1 + \frac{3}{2}(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - \frac{nb}{V}(T_2 - T_1)\right].\end{aligned} \tag{8}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt $n = 0{,}25 \cdot 10^{-3}$ und weiter

$$\Delta F = -0{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}314 \cdot 10^{3} \cdot \left[100 + \frac{3}{2}(500 \ln 500 - 400 \ln 400) - \frac{0{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}024 \cdot 100}{50 \cdot 10^{-6}}\right] \mathrm{J} = -2{,}399 \text{ kJ}.$$

Die Rechnung für das ideale Gas ergibt $-2{,}424$ kJ, d. h. eine Abweichung von etwas mehr als 1%.

2.1.5. Spezifische Wärmekapazität des van-der-Waalsschen Gases

Berechnen Sie die molare Wärmekapazität des einatomigen VAN-DER-WAALSschen Gases bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck. Welche Abweichungen gegenüber dem idealen Gas ergeben sich für $C_p - C_V$ und für $\varkappa = C_p/C_V$?
Bestimmen Sie die Werte für Helium bei 50 K Temperatur und 2 MPa Druck.
($a = 0{,}0034$ MPa m^6 kmol^{-2}, $b = 0{,}024$ m^3 kmol^{-1})

Lösung:

Die molaren Wärmekapazitäten sind nach 1.1. durch

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

mit der für das VAN-DER-WAALSsche Gas nach (2.1.4./3) gültigen Formel

$$S = S_{\mathrm{id}} - \frac{n^2 R b}{V}$$

bestimmt. Damit ergibt sich

$$\boxed{C_V = C_{V\mathrm{id}} = f\,\frac{R}{2}}\,. \tag{1}$$

Das VAN-DER-WAALSsche Gas verhält sich bezüglich seiner spezifischen Wärmekapazität wie ein ideales Gas. Beim einatomigen Helium ist $f = 3$. Damit folgt

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \cdot 8{,}314 \text{ kJ kmol}^{-1}\text{ K}^{-1} = 12{,}47 \text{ kJ kmol}^{-1}\text{ K}^{-1}.$$

Zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck geht man von der nach (2.1.4./4) und (2.1./14) sich ergebenden Beziehung

$$H = U + pV = U_{\mathrm{id}} - \frac{n^2 R T^2}{V}\frac{\partial B}{\partial T} + nRT\left(1 + \frac{nB}{V}\right) \tag{2}$$

aus, die sich bis auf Glieder zweiter Ordnung in der Form

$$H = H_{\mathrm{id}} + np\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right) \tag{3}$$

darstellen läßt. Damit ergibt sich

$$C_p = \left(\frac{\partial H_{\mathrm{id}}}{\partial T}\right)_p + p\frac{\partial}{\partial T}\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right). \tag{4}$$

Berücksichtigt man (2.1.3./4), so folgt schließlich

$$\boxed{C_p = C_{p\mathrm{id}} + \frac{2ap}{RT^2}}\,. \tag{5}$$

Hieraus erhält man für die Differenz

$$C_p - C_V = R + \frac{2ap}{RT^2} \tag{6}$$

und für den adiabatischen Koeffizienten

$$\boxed{\varkappa = \frac{C_p}{C_V} = \varkappa_{\mathrm{id}} + \frac{2ap}{C_{V\mathrm{id}}RT^2}}\,. \tag{7}$$

C_p und $\varkappa$ wachsen beim VAN-DER-WAALSschen Gas geringfügig an, wenn der Druck p zunimmt.
Bei 50 K und 2 MPa folgt für Helium

$$C_p = \frac{5}{2}R + \frac{2 \cdot 0{,}0034 \cdot 10^6 \cdot 2 \cdot 10^6}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 50^2}\ \mathrm{J\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 21{,}43\ \mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}}.$$

Aus (6) folgt

$$C_p - C_V = (8{,}314 + 0{,}654)\ \mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}} = 8{,}968\ \mathrm{kJ\,kmol^{-1}\,K^{-1}},$$

aus (7)

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} + \frac{0{,}654}{1{,}5 \cdot 8{,}314} = 1{,}718.$$

Der hohe Druck und die niedrige Temperatur bedingen merkliche Abweichungen von den idealen Werten.

2.1.6. Joule-Thomson-Effekt des van-der-Waalsschen Gases

Eine Röhre ist durch eine Trennwand mit sehr kleiner Öffnung in zwei Kammern unterteilt (vgl. Bild 2.1.6). Durch gleichmäßige Bewegung der Kolben wird auf der linken Seite der Druck p_A, auf der rechten Seite der Druck p_B aufrechterhalten. Der Druck links ist größer als der Druck rechts, so daß durch die kleine Öffnung eine Strömung von der linken in die rechte Kammer erfolgt. Das strömende Gas sei Sauerstoff.

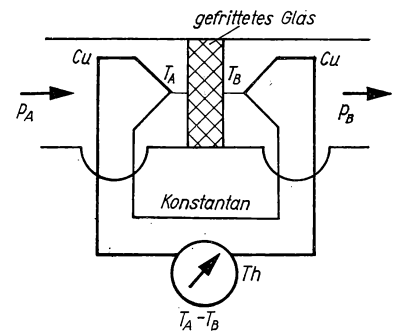


Bild 2.1.6. JOULE-THOMSON-Effekt. Die Thermoelemente sind gegeneinander geschaltet, so daß Th die Differenz $T_A - T_B$ anzeigt. (Nach [13], Abb. 511.)

Bei Beginn des Versuches sei das Volumen links gleich V_A, rechts gleich Null. Nach Abschluß des Versuches besteht rechts das Volumen $V_B > V_A$; links ist das Volumen Null. Es werde vorausgesetzt, daß die Anlage wärmeisoliert ist. Berechnen Sie die Temperaturänderung, wenn die folgenden Daten vorgegeben werden: $p_A = 25$ MPa, $p_B = 100$ kPa, $T_A = 273$ K zu Beginn des Versuches. Für die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder hat man nach Tabelle 2.1.1 zu setzen: $a = 0{,}137$ MPa m^6 kmol^{-2}, $b = 0{,}032$ m^3 kmol^{-1}.

Lösung:

Während des Strömungsprozesses zwischen den beiden Kammern wird von links dem System die mechanische Arbeit $p_A V_A$ zugeführt. Nach der rechten Seite wird die Arbeit $p_B V_B$ übertragen. Insgesamt wird somit die innere Energie um $p_A V_A - p_B V_B$ vergrößert. Bezeichnet U_A die innere Energie im Anfangs-, U_B im Endzustand, so gilt daher

$$U_B = U_A + p_A V_A - p_B V_B. \tag{1}$$

Die Enthalpie bleibt während des Vorganges konstant:

$$H_A = U_A + p_A V_A = U_B + p_B V_B = H_B. \tag{2}$$

Für das totale Differential der Enthalpie folgt daher

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = 0. \tag{3}$$

Die molare Enthalpie H des realen Gases ist nach (2.1./12a) und (2.1.4./3) bestimmt durch

$$H = U + pV = U_{id} - \frac{RT^2}{V}\frac{\partial B}{\partial T} + RT\left(1 + \frac{B}{V}\right) = H_{id} + p\left(B - T\frac{\partial B}{\partial T}\right). \tag{4}$$

Der zweite Virialkoeffizient B ist ebenso wie $H_{id} = RT\left(1 + \frac{f}{2}\right)$ vom Druck p unabhängig. Wir erhalten daher

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = B - T\frac{\partial B}{\partial T} = b - \frac{2a}{RT}. \tag{5}$$

Aus dieser Beziehung und aus (3) folgt

$$\boxed{\mathrm{d}T = \frac{\mathrm{d}p}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)}. \tag{6}$$

Nur bei kleinem Druckunterschied Δp und bei kleiner Temperaturänderung ΔT ist es gestattet, in (6) die Differentiale $\mathrm{d}p$ und $\mathrm{d}T$ durch die Änderungen Δp und ΔT zu ersetzen. Um die Bedingung hierfür zu bestimmen, formen wir die Gleichungen um. Durch Trennung der Variablen entsteht aus (6)

$$\int_{T_A}^{T_B} \frac{\mathrm{d}T}{\frac{2a}{RT} - b} = \int_{p_A}^{p_B} \frac{\mathrm{d}p}{Cp}. \tag{7}$$

Dabei werden die Größen a, b, R, C_p als Konstanten behandelt. Die Integration der linken Seite ergibt

$$\int_{T_A}^{T_B} \frac{RT\,\mathrm{d}T}{2a - bRT} = -\frac{1}{b}\int_{T_A}^{T_B} \mathrm{d}T + \int_{T_A}^{T_B} \frac{2a\,\mathrm{d}T}{b(2a - bRT)}$$

$$= \frac{T_A - T_B}{b} + \frac{2a}{b}\,\frac{-1}{bR}\,[\ln(2a - bRT)]_{T_A}^{T_B}. \tag{7a}$$

Damit folgt als Lösung der Differentialgleichung (6)

$$\frac{p_B - p_A}{C_p} = \frac{T_A - T_B}{b} - \frac{2a}{b^2 R} \ln \frac{2a - bRT_B}{2a - bRT_A}. \tag{8}$$

Das zweite Glied auf der rechten Seite formen wir um:

$$\ln \frac{2a - bRT_B}{2a - bRT_A} = \ln \left[1 - \frac{bR(T_B - T_A)}{2a - bRT_A}\right]. \tag{8a}$$

Im Falle

$$bR\,|T_A - T_B| \ll |2a - bRT_A| \tag{9}$$

können wir die für $|x| \ll 1$ gültige Näherungsformel $\ln(1 + x) = x$ anwenden und erhalten mit $\mathrm{d}p = p_B - p_A$, $\mathrm{d}T = T_B - T_A$ wieder die Näherungslösung (6). Ist (9) nicht erfüllt, so hat man anstelle von (6) die Gleichung (8) zu verwenden.
Im vorliegenden Fall erhalten wir aus (6)

$$\Delta T = \left(\frac{2 \cdot 0{,}137 \cdot 10^6}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 273} - 0{,}032\right) \frac{24{,}9 \cdot 10^6}{3{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3} \, \mathrm{K} = -75{,}9 \, \mathrm{K}.$$

Die gedrosselte Entspannung auf 100 kPa ist mit einer Temperaturabnahme auf −76 °C verbunden.

2.1.7. Kräfte zwischen den Molekülen nach dem starr-elastischen Modell

Nach dem starr-elastischen Modell des realen Gases wird das Potential durch

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \infty & (r < 2r_S) \\ -\dfrac{\beta}{r^m} & (r \geqq 2r_S) \end{cases} \tag{1}$$

genähert, wobei $m = 6$ gesetzt wird. Wie hängen die Größen r_S und β von den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgrößen a und b ab, wenn man annimmt, daß die Temperatur so groß ist, daß $T \gg T_K$ vorausgesetzt werden kann? Welchen Wert haben β und r_S für Wasserstoff? Nach Tabelle 2.1.1 ist $a = 0{,}0190$ MPa m^6 kmol^{-2}, $b = 0{,}022$ m^3 kmol^{-1}.
Berechnen Sie die maximale Kraft zwischen zwei Wasserstoffmolekülen.

Lösung:

Der zweite Virialkoeffizient B wird nach (2.1./32) durch die Kräfte zwischen den Molekülen auf Grund der Gleichung

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right] r^2 \, \mathrm{d}r \tag{2}$$

bestimmt. Zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten B und den VAN-DER-WAALSschen Größen a und b besteht die Beziehung (2.1./14a). Wir unterteilen die Integrale in den Bereich von Null bis $2r_S$ und in den Bereich von $2r_S$ bis unendlich. Im ersten Bereich ist $\varepsilon(r)$ unendlich groß, so daß folgt

$$\int_0^{2r_S} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right) r^2 \, \mathrm{d}r = \int_0^{2r_S} r^2 \, \mathrm{d}r = \frac{8 r_S^3}{3}. \tag{3}$$

Für das Wechselwirkungspotential im zweiten Bereich können wir auf Grund der angenommenen Temperaturen

$$|\varepsilon(r)| \ll kT \tag{4}$$

voraussetzen. Damit erhalten wir durch Reihenentwicklung

$$\int_{2r_S}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon(r)}{kT}}\right) r^2 \, dr = \frac{1}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \varepsilon(r) \, r^2 \, dr. \tag{5}$$

Wir setzen für $\varepsilon(r)$ den Ansatz nach (1) ein, womit folgt

$$\frac{1}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \varepsilon(r) \, r^2 \, dr = -\frac{\beta}{kT} \int_{2r_S}^{\infty} \frac{dr}{r^{m-2}} = \frac{-\beta}{(m-3)\,(2r_S)^{-3}\, kT}. \tag{6}$$

Werden in (2) die Gleichungen (2.1./14a), (3) und (6) berücksichtigt, so ergibt sich

$$b - \frac{a}{RT} = 2\pi N_A \left[\frac{8r_S^2}{3} - \frac{\beta}{(m-3)\,(2r_S)^{m-3}\, kT}\right]. \tag{7}$$

Aus (7) erhalten wir durch Koeffizientenvergleich

$$a = \frac{2\pi N_A^2 \beta}{(m-3)\,(2r_S)^{m-3}} \tag{8}$$

nebst der bereits in (2.1./2) abgeleiteten Beziehung

$$b = \frac{2\pi}{3} N_A (2r_S)^3. \tag{9}$$

Durch Auflösen nach den Größen $2r_S$ und β folgt aus (8) und (9)

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_A}} \tag{10}$$

sowie mit $m = 6$

$$\beta = \frac{9ab}{4\pi^2 N_A^3}. \tag{11}$$

Für Wasserstoff ergibt sich aus (10)

$$2r_S = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0{,}022}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}} \text{ m} = 2{,}6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

und aus (11)

$$\beta = \frac{9 \cdot 0{,}194 \cdot 9{,}81 \cdot 10^4 \cdot 0{,}022}{4 \cdot 3{,}14^2 \cdot (6{,}02 \cdot 10^{26})^3} \text{ J m}^6 = 4{,}4 \cdot 10^{-79} \text{ J m}^6.$$

Als Kraft zwischen zwei Molekülen erhalten wir aus (1)

$$F = -\frac{d\varepsilon(r)}{dr} = -\beta \frac{d}{dr} r^{-m} = \frac{m\beta}{r^{m+1}}. \tag{12}$$

Dieser Wert ist am größten an der linken Grenze des Gültigkeitsbereiches für die Gleichung (1), d. h. für $r = 2r_S$. Wir erhalten damit als Maximum der anziehenden Kraft

$$F(2r_S) = \frac{m\beta}{(2r_S)^{m+1}}. \tag{13}$$

Wir setzen Zahlen ein, womit folgt

$$F(2r_S) = \frac{6 \cdot 4{,}4 \cdot 10^{-79}}{(2{,}6 \cdot 10^{-10})^7}\ \mathrm{N} = 3{,}3 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{N}.$$

2.1.8. Molekulare Grundgrößen nach dem Lennard-Jones-Modell

Optische Messungen am Kristallgitter ergeben für den Gleichgewichtsabstand $2r_S = r_G$ zweier Argonatome den Wert

$$r_G = 3{,}82 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}.$$

Die BOYLE-Temperatur des Argons beträgt nach Tabelle 2.1.2 $T_B = 410$ K. Berechnen Sie daraus die Konstanten α und β des LENNARD-JONES-Potentials

$$\varepsilon(r) = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m}. \tag{1}$$

Für m und für n sind die Werte $m = 6$, $n = 12$ zu setzen.
Berechnen Sie $B(T)$ für $T = 500$ K und für $T = 600$ K. Welchen Wert hat das Minimum der potentiellen Energie, und wie groß ist die Anziehungskraft im Gleichgewichtsabstand r_G?

Lösung:

Im Gleichgewichtsabstand hat die Wechselwirkungsenergie $\varepsilon(r)$ ein Minimum. Es gilt daher

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\right)_{r_G} = -\frac{n\alpha}{r_G^{\,n+1}} + \frac{m\beta}{r_G^{\,m+1}} = 0. \tag{2}$$

Für $r \to 0$ muß die Abstoßung zwischen den Teilchen größer sein als die Anziehung. Daraus folgt allgemein $n > m$. Wir schreiben daher

$$\beta = \frac{n}{m}\,\frac{\alpha}{r_G^{\,n-m}}. \tag{3}$$

Der zweite Virialkoeffizient des LENNARD-JONES-Modells ist durch (2.1./33) bekannt. Wir setzen die tabellierten Werte [7] der Gammafunktion in (2.1./33) ein und erhalten für $m = 6$, $n = 12$

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} N_A \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \sqrt[4]{\frac{\Theta}{T}} \left[1{,}226 - 0{,}906 \sqrt{\frac{\Theta}{T}} - 0{,}153 \frac{\Theta}{T} - 0{,}0378 \sqrt{\frac{\Theta^3}{T^3}} - 0{,}0096 \frac{\Theta^2}{T^2} - 0{,}0024 \sqrt{\frac{\Theta^5}{T^5}} - \cdots\right] \tag{4}$$

mit

$$\Theta = \frac{\beta^2}{k\alpha}. \tag{5}$$

Unter Anwendung des NEWTONschen Näherungsverfahrens ergibt sich aus (4), wenn man $B(T_B) = 0$ setzt und für die BOYLE-Temperatur den bekannten Wert $T_B = 410$ K einsetzt,

$$\Theta = 479\ \mathrm{K}.$$

Damit liegen aus (3) und (5) zwei Gleichungen zur Bestimmung der beiden Unbekannten α und β vor. Wenn man (3) quadriert, in (5) einsetzt und nach α auflöst, erhält man

$$\alpha = \frac{\Theta}{4} k r_G^{\,12}, \tag{6}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$\alpha = \frac{4{,}79 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}(3{,}82 \cdot 10^{-10})^{12}}{4} \text{ J m}^{12} = 1{,}6 \cdot 10^{-134} \text{ J m}^{12}.$$

Für β ergibt sich damit aus (5)

$$\beta = \sqrt{\Theta k \alpha}, \tag{7}$$

mit den vorgegebenen Zahlen

$$\beta = \sqrt{479 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-134}} \text{ J m}^6 = 1{,}0 \cdot 10^{-77} \text{ J m}^6.$$

Die errechneten Größen werden in (4) eingesetzt. Damit erhalten wir

$$B(500 \text{ K}) = 0{,}007 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}, \qquad B(600 \text{ K}) = 0{,}010 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

Das Minimum der potentiellen Energie im Gleichgewichtsabstand folgt aus (1), wenn man die errechneten Größen einsetzt:

$$\varepsilon(r_G) = \left[\frac{1{,}6 \cdot 10^{-134}}{(3{,}82 \cdot 10^{-10})^{12}} - \frac{10^{-77}}{(3{,}82 \cdot 10^{-10})^6}\right] \text{J} = -1{,}56 \cdot 10^{-21} \text{ J}.$$

Die Anziehungs- und Abstoßungskräfte folgen durch Differentiation nach dem Abstand r:

$$F(r) = \frac{\partial \varepsilon(r)}{\partial r} = -\frac{n\alpha}{r_G^{n+1}} + \frac{m\beta}{r_G^{m+1}}. \tag{8}$$

Im Gleichgewichtsabstand $r = r_G$ erhalten wir

$$F(r_G) = \frac{m\beta}{r_G^{m+1}} = \frac{6 \cdot 10^{-77}}{(3{,}82 \cdot 10^{-10})^7} \text{ N} = 5{,}0 \cdot 10^{-11} \text{ N}.$$



Aufgaben

A 2.1.1. Berechnen Sie aus den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgrößen den Durchmesser $2r_S$ eines Stickstoffmoleküls, wenn das starr-elastische Modell zugrunde gelegt wird. Die Daten sind Tabelle 2.1.1 zu entnehmen.

A 2.1.2. Wie groß ist der Kohäsionsdruck für Stickstoff nach dem starr-elastischen Modell auf Grund der VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder bei 400 K und 200 kPa?

A 2.1.3. In einem Stahlzylinder mit 20 dm³ Fassungsvermögen befinden sich 8 kg CO_2 mit der Temperatur 320 K. Wie groß ist der Druck? (Daten nach Tabelle 2.1.1)

A 2.1.4. Eine Stahlflasche von 40 dm³ Fassungsvermögen enthält 20 kg CO_2. Berechnen Sie nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung, wie hoch das Gas erwärmt werden darf, wenn die Sicherheitsgrenze bei 20 MPa liegt. Wie lautet das Ergebnis, wenn der Rechnung das ideale Gas zugrunde gelegt wird?

A 2.1.5. Berechnen Sie den Kohäsionsdruck des Kohlendioxids bei 360 K und 20 MPa.

A 2.1.6. Schätzen Sie den Durchmesser eines CO_2-Moleküls aus den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgrößen ab.

A 2.1.7. Berechnen Sie den Ausdehnungskoeffizient α, den Druckkoeffizienten β und die Kompressibilität $\varkappa$ für Helium bei 300 K und 5 MPa.

A 2.1.8. Wie lauten die Formeln für den Ausdehnungs- und für den Druckkoeffizienten, wenn der Ausdehnungskoeffizient auf das Volumen, der Druckkoeffizient auf den Druck bei 0 °C bezogen werden? Berechnen Sie danach α und β mit den Daten der Aufgabe A 2.1.7.

A 2.1.9. Welche Korrekturen ergeben sich für das VAN-DER-WAALSsche Gas gegenüber dem idealen Gas, wenn die Änderung der Entropie und der inneren Energie bei Erhöhung der Temperatur unter gleichgleibendem Volumen berechnet wird?

A 2.1.10. Wie groß ist die BOYLE-Temperatur nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung für Sauerstoff? (Daten nach Tabelle 2.1.1)

A 2.1.11. Berechnen Sie für Sauerstoff bei 300 K und bei 700 K aus den VAN-DER-WAALSschen Korrekturgrößen den zweiten Virialkoeffizienten.

A 2.1.12. Welche Änderungen ergeben sich für die freie Energie F, die Entropie S und die innere Energie U bei Helium der Masse 1 g, wenn das Volumen bei der konstanten Temperatur 400 K von 5 dm³ auf 2 cm³ komprimiert wird? Wie groß sind dagegen die Änderungen, wenn Helium als ideales Gas behandelt wird? (Daten nach Tabelle 2.1.1)

A 2.1.13. Berechnen Sie C_p und C_V sowie $\varkappa = C_p/C_V$ für Helium bei 300 K und 10 MPa, wenn dieses als VAN-DER-WAALSsches Gas behandelt wird.

A 2.1.14. Helium wird einem Druck von 4 MPa ausgesetzt. Die Temperatur beträgt 0 °C. Wie erhöht sich die molare Wärmekapazität C_p gegenüber Normverhältnissen?

A 2.1.15. Ein Zylinder mit dem Volumen 5 dm³ enthält 0,04 kmol Wasserstoff der Temperatur 400 K. Auf welches Volumen ist das Gas adiabatisch zu entspannen, damit es sich auf 300 K abkühlt? ($b = 0{,}022\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}$)

A 2.1.16. Berechnen Sie für das VAN-DER-WAALSsche Gas die relative und die absolute Abweichung des Molvolumens von dem des idealen Gases. Wie groß sind diese im kritischen Zustand für HCl?

A 2.1.17. Wieviel Moleküle enthält 1 mm³ Sauerstoff bei 10 MPa und 300 K, wenn Sauerstoff a) als ideales Gas, b) als VAN-DER-WAALSsches Gas (Daten nach Tabelle 2.1.1) behandelt wird?

A 2.1.18. Eine Druckkammer von 1 dm³ Fassungsvermögen enthält Sauerstoff von 300 K, komprimiert auf 10 MPa. Berechnen Sie die Arbeit bei der isothermen Entspannung auf 100 kPa. Führen Sie die Rechnung für das ideale und für das VAN-DER-WAALSsche Gas durch.

A 2.1.19. Berechnen Sie die Energie, um Sauerstoff von 300 K auf 400 K zu erwärmen. Das Volumen von 1 dm³ sei konstant. Der Anfangsdruck beträgt 10 MPa. Vergleichen Sie das ideale und das VAN-DER-WAALSsche Gas.

A 2.1.20. Welche Energie ist zuzuführen, um Sauerstoff von 300 K auf 400 K zu erwärmen, wenn ein konstanter Druck von 10 MPa aufrechterhalten wird und das Anfangsvolumen 1 dm³ beträgt? Welche Größe ergibt sich für das ideale Gas?

A 2.1.21. Bestimmen Sie nach dem starr-elastischen Modell den Maximalwert der Anziehungskraft zweier CO_2-Moleküle.

A 2.1.22. Stellen Sie die Formel für die freie Enthalpie G des realen Gases auf.

A 2.1.23. Berechnen Sie die Anzahl der Argonmoleküle in 1 dm³ bei 20 MPa Druck und 500 K Temperatur. Dabei ist das LENNARD-JONES-Modell zugrunde zu legen. Welche Abweichungen ergeben sich gegen das ideale Gas? ($B = 0{,}007\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}$)

A 2.1.24. 1 l Argon wird von 500 K auf 600 K erwärmt, wobei das Volumen konstant bleibt. Berechnen Sie die erforderliche Energie, wenn der Anfangsdruck 20 MPa beträgt. Der Rechnung ist das LENNARD-JONES-Modell mit den Daten nach 2.1.8. zugrunde zu legen.

A 2.1.25. Untersuchen Sie, wie sich bei der Erwärmung von 1 dm³ Argon von 500 K auf 600 K der Druck ändert.

A 2.1.26. Stellen Sie die Formeln für die molaren Wärmekapazitäten des LENNARD-JONES-Gases auf. Ist C_V temperaturabhängig?

A 2.1.27. Sauerstoff von 250 K wird im JOULE-THOMSON-Versuch um 10 K abgekühlt. Berechnen Sie die Druckänderung. C_p kann nach dem Gleichverteilungsgesetz eingesetzt werden.

A 2.1.28. Berechnen Sie für Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff die **Inversionstemperaturen**, d. h. die Temperaturen, unter die die Gase abzukühlen sind, wenn Entspannung im JOULE-THOMSON-Versuch zur Abkühlung führen soll.

A 2.1.29. Berechnen Sie die freie Energie für ein Kilomol eines Gases unter Berücksichtigung der Virialkoeffizienten B und C.

A 2.1.30. Ein Gasgemisch enthält 2 kmol CO_2 und 1 kmol O_2. Bestimmen Sie den zweiten Virialkoeffizienten des Gemisches für 500 K. Die Virialkoeffizienten für CO_2 und O_2 sind durch die VAN-DER-WAALSschen Korrekturglieder zu nähern. Der Virialkoeffizient B_{12} der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen ist gemäß

$$B_{12} = \frac{B_1 + B_2}{2}$$

durch die Virialkoeffizienten der beiden Komponenten des Gemisches zu nähern. Dabei ist zu berücksichtigen, daß drei Potentiale der Wechselwirkung auftreten und der zweite Virialkoeffizient von den Konzentrationen N_1 und N_2 der beiden Teilchenarten abhängt.

A 2.1.31. Wie lauten die Formeln für C_p und C_V unter Berücksichtigung der Virialkoeffizienten höherer Ordnung?

2.2. Phasengleichgewicht in Systemen mit gleichartigen Masseteilchen — Wärmekraft- und Kältemaschinen



Einführung

Phasengleichgewicht im isotherm-isobaren System

In einem abgeschlossenen System kann ein einheitlicher Stoff in mehreren **Phasen** auftreten, z. B. Wasser gleichzeitig im flüssigen und im gasförmigen Zustand vorhanden sein. Zwischen beiden Phasen bildet sich nach kurzer oder längerer Zeit ein Gleichgewicht heraus.
Wie bei allen Systemen im Gleichgewicht müssen die Temperaturen beider Phasen gleich sein:

$$T_1 = T_2 = T. \tag{1}$$

Ebenso muß der Druck in beiden Phasen übereinstimmen:

$$p_1 = p_2 = p. \tag{2}$$

Für jedes thermodynamische System, also auch für das aus zwei Phasen, gilt der zweite Hauptsatz, der in der Form

$$\delta Q - T\,\mathrm{d}S \leqq 0 \tag{3}$$

geschrieben wird (vgl. 1.2./22). Daraus folgt nach dem ersten Hauptsatz für einen Prozeß im isotherm-isobaren System, d. h. für $\boxed{\delta T = 0, \quad \delta p = 0}$,

$$\delta U + p\,\delta V - T\,\delta S = \delta(U + pV - TS) = \boxed{\delta G \leqq 0}. \tag{4}$$

Phasengleichgewicht ist durch Übereinstimmung der Temperatur und des Druckes sowie durch ein **Minimum der freien Enthalpie** G gekennzeichnet. Prozesse im isotherm-isobaren System laufen nach dem zweiten Hauptsatz unter Abnahme der

freien Enthalpie ab. Das geht so lange vor sich, bis ein Minimum der freien Enthalpie und damit der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Für diesen gilt in (4) das Gleichheitszeichen.

Freie Enthalpie und chemisches Potential

Die Zustandsfunktionen U, S, F, H, G eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht sind **extensive** Größen. Bei einem aus mehreren Phasen bestehenden System können sie durch Summierung über die einzelnen Phasen berechnet werden.
Für die einzelne Phase (i) ist jede Zustandsfunktion proportional der Anzahl N_i der Teilchen, die sich in diesem Zustand befinden. Im Verlauf thermodynamischer Prozesse, z. B. während der Kondensation, kann sich die Anzahl der Teilchen einer Phase verändern.
Tritt die Anzahl N_i der Teilchen als unabhängige Variable auf, so sind die Differentiale der Zustandsfunktionen durch Gleichungen zu ergänzen, die proportional dem Differential $\mathrm{d}N_i$ der Teilchenanzahl sind. Man schreibt daher z. B. für die innere Energie

$$\mathrm{d}U_i = T\,\mathrm{d}S_i - p\,\mathrm{d}V_i + \mu_i\,\mathrm{d}N_i. \tag{5}$$

Der zunächst noch unbestimmte Parameter μ_i wird als **chemisches Potential** bezeichnet. Für die Differentiale der übrigen Zustandsfunktionen folgen aus (5) die Beziehungen

$$\mathrm{d}F_i = \mathrm{d}(U_i - TS_i) = -S_i\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V_i + \mu_i\,\mathrm{d}N_i, \tag{6}$$

$$\mathrm{d}H_i = \mathrm{d}(U_i + pV_i) = T\,\mathrm{d}S_i + V_i\,\mathrm{d}p + \mu_i\,\mathrm{d}N_i, \tag{7}$$

$$\mathrm{d}G_i = \mathrm{d}(H_i - TS_i) = -S_i\,\mathrm{d}T + V_i\,\mathrm{d}p + \mu_i\,\mathrm{d}N_i. \tag{8}$$

Zur Bestimmung des chemischen Potentials μ_i erhält man aus (5) bis (8) die Gleichungen

$$\mu_i(S_i, V_i) = \left(\frac{\partial U_i}{\partial N_i}\right)_{S_i,V_i} \quad (5\mathrm{a}), \qquad \mu_i(T, V_i) = \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right)_{T,V_i} \quad (6\mathrm{a})$$

$$\mu_i(S_i, p) = \left(\frac{\partial H_i}{\partial N_i}\right)_{S_i,p} \quad (7\mathrm{a}), \qquad \mu_i(T, p) = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i}\right)_{T,p}. \quad (8\mathrm{a})$$

Von den in (8) auftretenden unabhängigen Variablen sind V_i und S_i ebenso wie N_i additiv im Gegensatz zu p und T. Schreibt man demzufolge die Energiegrößen als Funktion ihrer natürlichen Variablen, so ergeben sich Ausdrücke der Form

$$U_i = N_i f_1\left(\frac{S_i}{N_i}, \frac{V_i}{N_i}\right), \quad F_i = N_i f_2\left(T, \frac{V_i}{N_i}\right),$$

$$H_i = N_i f_3\left(\frac{S_i}{N_i}, p\right), \quad G_i = N_i f_4(T, p).$$

Nur aus der letzten Gleichung erhält man durch Differentiation eine von den Zustandsgrößen T und p abhängige Funktion

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i}\right)_{T,p} = f_4(T, p) \tag{9}$$

und daraus in Verbindung mit (8a)

$$\boxed{\mu_i = \frac{G_i}{N_i} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i}\right)_{p,T}}. \tag{10}$$

Das chemische Potential kennzeichnet somit die **freie Enthalpie** eines aus gleichartigen Teilchen bestehenden Körpers, **bezogen auf ein einzelnes Teilchen.** In Verbindung mit (8) folgt daher

$$\mathrm{d}\mu_i = -\frac{S_i}{N_i}\,\mathrm{d}T + \frac{V_i}{N_i}\,\mathrm{d}p. \tag{11}$$

Die Definition des chemischen Potentials ist in der Literatur nicht einheitlich. Insbesondere in der physikalischen Chemie wird dieses als molare freie Enthalpie definiert. Diese Größe folgt aus (10) durch Multiplikation mit N_A bzw. indem N_i durch $n_i = N_i/N_A$ ersetzt wird.

Gleichgewichtszustände zwischen verschiedenen Phasen

Für das System eines Stoffes aus zwei Phasen *1* und *2* erhält man im Gleichgewicht

$$\delta G = \delta G_1 + \delta G_2 = \mu_1\,\delta N_1 + \mu_2\,\delta N_2 = 0.$$

Daraus folgt wegen $N_1 + N_2 = N$ bzw. $\delta N_1 + \delta N_2 = 0$

$$(\mu_1 - \mu_2)\,\delta N_1 = 0,$$

d. h., da δN_1 ungleich Null angenommen werden kann,

$$\boxed{\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)}. \tag{12}$$

Im Gleichgewicht stimmen die chemischen Potentiale der beiden Phasen überein, Druck und Temperatur sind voneinander abhängig. Das Zweiphasensystem des einheitlichen Stoffes enthält nur einen Freiheitsgrad. Gibt man z. B. die Temperatur vor, so ist auch der Druck festgelegt.

Im ***p,T*-Diagramm** (vgl. Bild 2.2.1) wird der Gleichgewichtszustand durch eine Grenzkurve $T = T(p)$ charakterisiert. Sie gibt an, für welche p,T-Werte zwei Aggregatzustände zugleich möglich sind, und grenzt diese voneinander ab.

Zu bemerken ist, daß bei langsamer Änderung der Zustandsgröße ein Stoff im Gegensatz zu den Abgrenzungen des p,T-Diagramms seinen Aggregatzustand unter Umständen beibehalten kann, z. B. als unterkühlter Dampf. Ein derartiger **metastabiler Zustand** ist jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen realisierbar, z. B. wenn Kristallisationskeime fehlen.

Soll ein einheitlicher Stoff gleichzeitig in drei Phasen auftreten, so müssen die Bedingungen

$$T_1 = T_2 = T_3, \qquad p_1 = p_2 = p_3 \tag{12a}$$

erfüllt sein. Sie lassen sich im p,T-Diagramm nur für einen Punkt, den **Tripelpunkt**, befriedigen. Das Dreiphasensystem des einheitlichen Stoffes enthält keinen Freiheitsgrad. Für Wasser ist das Gleichgewicht der festen, flüssigen und gasförmigen Phase nur für 0,01 °C und 0,6 kPa möglich.

Mit dem Übergang in einen anderen Aggregatzustand verändert sich die Entropie des Stoffes. Bezeichnet Q die aufzuwendende thermische Energie bei der Umwandlung von einem Aggregatzustand in den anderen, so ergibt die Gleichgewichtsbedingung $\mu_1 = \mu_2$:

$$U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = H_2 - H_1 = T(S_2 - S_1) = Q. \qquad (13)$$

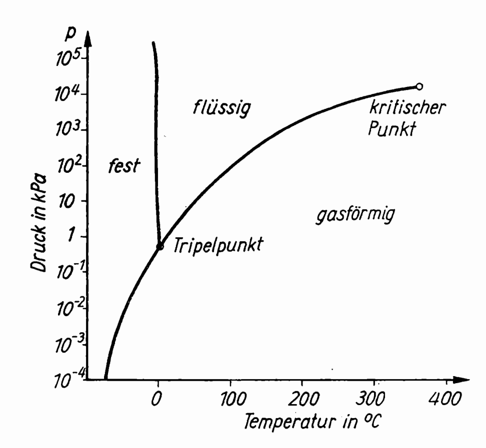


Bild 2.2.1. Phasenzustände des Wassers im p,T-Diagramm mit Tripelpunkt und kritischem Punkt

Daraus erhält man für die Entropieänderung

$$S_2 - S_1 = \frac{H_2 - H_1}{T} = \frac{Q}{T}. \qquad (14)$$

Die Übergangswärme Q ist nach (13) und (14) mit der Enthalpiedifferenz beider Phasen identisch.

Beispiel 2.2.1. **Zustandsgrößen des Wassers und des Eises bei 0 °C**

Bei Gefrieren des Wassers unter Normverhältnissen wird die Energie $18 \cdot 334$ kJ kmol^{-1} $= 6012$ kJ kmol^{-1} an die Umgebung abgeführt. Die Enthalpie des Eises (Phase *2*) von 0 °C liegt also um 6012 kJ kmol^{-1} niedriger als die des Wassers (Phase *1*) von 0 °C. Es ist somit $Q = -6012$ kJ kmol^{-1}. Für die Entropieänderung beim Gefrieren erhält man

$$S_2 - S_1 = \frac{-6012}{273}\ \text{kJ kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = -22{,}0\ \text{kJ kmol}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$

Das bedeutet: Im festen Zustand, nach der Kristallisation, weisen die Moleküle einen **höheren Ordnungsgrad** als im flüssigen Zustand auf. Der feste Körper besitzt daher eine niedrigere Entropie als der flüssige.

Das Zweiphasensystem aus Flüssigkeit und Dampf

Der isobare Verdampfungsvorgang einer Flüssigkeit vollzieht sich in folgenden Abschnitten (vgl. Bild 2.2.2):

1. Es besteht ein Gleichgewicht zwischen der Flüssigkeit und ihrem gesättigten

Dampf. Sein Druck p_S ist niedriger als der äußere Druck p. Durch Zuführung thermischer Energie wird die Flüssigkeit erhitzt. Dabei steigt nicht nur die Temperatur T an, es wird auch der Druck des gesättigten Dampfes erhöht. Wird die Siedetemperatur $T_S = T_S(p)$ erreicht, so ist der Druck p_S des gesättigten Dampfes gleich dem äußeren Druck p.

2. Nach Erreichen der Siedetemperatur bewirkt die weitere Zuführung thermischer Energie, daß die Flüssigkeit verdampft. Die Temperatur bleibt während des Verdampfungsvorganges konstant, bis die gesamte Flüssigkeit verdampft ist. Das heterogene Gemisch aus siedender Flüssigkeit und Dampf der gleichen Temperatur heißt **Naßdampf** bzw. gesättigter Dampf, der Zustand **Sättigungszustand.**

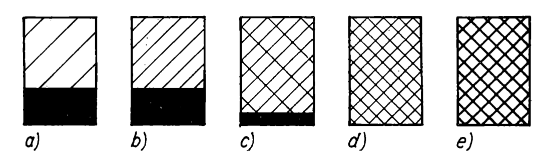


Bild 2.2.2. Gleichgewichtszustände des Wassers und seines Dampfes (x Dampfanteil)
a) $T < T_S$, $p_S < p$, b) $T = T_S$, $p = p_S$, $x = 0$, c) $T = T_S$, $p = p_S$, $0 < x < 1$, d) $T = T_S$, $p = p_S$, $x = 1$, e) $T > T_S$

Bezeichnet m' die Masse der siedenden Flüssigkeit, m'' die des Dampfes, so wird die Größe

$$x = \frac{m''}{m' + m''} \tag{15}$$

als **Dampfgehalt** definiert.

Das Volumen V_x des Gemisches setzt sich additiv aus dem Volumen V' der siedenden Flüssigkeit und dem Volumen V'' des Dampfes zusammen:

$$V_x = V' + V''. \tag{16}$$

Angaben in Tabellen beziehen sich stets auf die spezifischen Volumina

$$\frac{V_x}{m' + m''}, \quad \frac{V'}{m'}, \quad \frac{V''}{m''}.$$

Für diese folgt aus (15) und (16) die Beziehung

$$\frac{V_x}{m' + m''} = (1 - x)\frac{V'}{m'} + x\frac{V''}{m''}. \tag{17}$$

3. Nach Abschluß des Verdampfungsvorganges ist nur noch Dampf der Temperatur T_S vorhanden **(trocken gesättigter Dampf)**. Mit der weiteren Zuführung thermischer Energie wächst die Temperatur des Dampfes. Er wird als **überhitzter Dampf** bezeichnet und verhält sich wie ein Gas.

Im **p,V-Diagramm** wird der Zustand des Naßdampfes vom Zustand der reinen Flüssigkeit durch eine Grenzkurve $p = p(V')$ getrennt, die durch $x = 0$ gekennzeichnet ist. Vom Zustand des überhitzten Dampfes ist der Zustand des Naßdampfes durch eine Grenzkurve $p = p(V'')$ getrennt, für die $x = 1$ gilt. Die beiden Grenz-

kurven gehen im kritischen Zustand K differenzierbar und damit auch stetig ineinander über (vgl. Bild 2.2.3). Oberhalb der kritischen Temperatur T_k tritt nur noch der gasförmige Zustand auf.

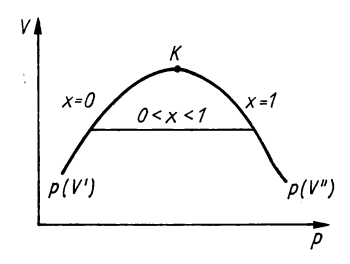


Bild 2.2.3. p, V-Diagramm des Zustandes eines Stoffes

P **Probleme**

2.2.1. Das Phasengleichgewicht nach der van-der-Waalsschen Gleichung

Nach der VAN-DER-WAALSschen Gleichung liegt unterhalb der kritischen Temperatur T_k ein Bereich, in dem der Druck mit wachsendem Volumen zunimmt (vgl. 2.1.). Dieser Bereich liegt im Zweiphasengebiet des Gleichgewichtszustandes von Flüssigkeit und Dampf.
Es ist nachzuweisen, daß für jede Temperatur $T < T_k$ die Isotherme im Zweiphasenbereich durch die Gerade des Sättigungsdruckes p_S so geschnitten wird, daß im p, V-Diagramm zwei gleich große Flächenstücke entstehen.
Stellen Sie das Gleichungssystem zur Berechnung des Sättigungsdruckes $p_S = p_S(T)$ in Abhängigkeit von den VAN-DER-WAALSschen Konstanten a und b auf.

Lösung:

Wir schreiben die VAN-DER-WAALSsche Gleichung in der Form

$$p = p(V, T) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \tag{1}$$

Betrachtet wird der Umwandlungsbereich auf einer Isothermen $T = T_0$. Der Zustand *1* mit $V_1 = V'$ gibt den Punkt an, in dem die Verdampfung einsetzt, die gesamte Substanz also noch flüssig ist. Im Zustand *2* hat das zunehmende Volumen eine vollständige Verdampfung bewirkt. Es gilt $V_2 = V''$.
Zu bestimmen ist der Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdruck $p_S = p_S(T)$ und der Temperatur T, bei dem ein Gleichgewicht zwischen beiden Phasen besteht. Für dieses Gleichgewicht ist nach (2.2./12) erforderlich, daß die chemischen Potentiale übereinstimmen:

$$\mu_1(p_S, T) = \mu_2(p_S, T). \tag{2}$$

Bei einem einheitlichen Stoff gibt μ die freie Enthalpie je Molekül an. Daher folgt nach (2.2./10)

$$U_1 + p_S V_1 - TS_1 = U_2 + p_S V_2 - TS_2. \tag{3}$$

Sämtliche Größen können auf die Stoffmenge (in Kilomol) oder auf die Masse (in Kilogramm) bezogen werden.
Als Entropieänderung beim reversiblen Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand erhalten wir aus (3)

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1 + p_S(V_2 - V_1)}{T}. \tag{4}$$

Andererseits kann die Entropieänderung direkt aus dem ersten Hauptsatz berechnet werden. Die Entropie ist eine eindeutige Zustandsfunktion und daher vom Integrationsweg unabhängig. Wir führen die Integration längs der Isothermen $T = T_0$ durch und erhalten

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T_0} \int_{U_1}^{U_2} \mathrm{d}U + \frac{1}{T_0} \int_{V_1}^{V_2} p(V, T_0)\, \mathrm{d}V. \tag{5}$$

Der erste Summand ergibt $(U_2 - U_1)/T_0$. Aus dem Vergleich von (4) und (5) ergibt sich

$$\int_{V_1}^{V_2} p(V, T_0)\, \mathrm{d}V = p_S(V_1 - V_2). \tag{6}$$

In Bild 2.1.3 muß daher das Flächenstück unter der Isothermen $T = T_0$ gleich dem Flächeninhalt des Rechtecks $p_S(V_2 - V_1)$ sein. Das bedeutet, daß der **Sättigungsdruck** p_S durch die Bedingung festgelegt ist, daß die von der Isothermen $T = T_0$ begrenzten Flächenstücke oberhalb und unterhalb der Waagerechten $p = p_S$ gleich groß sein müssen.
Setzen wir in (6) den Druck nach (1) ein, so ergibt sich durch Integration

$$RT_0 \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = p_S(V_2 - V_1). \tag{7}$$

Die Wertepaare p_S, V_1 und p_S, V_2 erfüllen die VAN-DER-WAALSsche Gleichung (1). Daraus erhält man durch Gleichsetzen der sich danach für p_S ergebenden Werte

$$RT_0 = \frac{a(V_1 + V_2)(V_1 - b)(V_2 - b)}{V_1^2 V_2^2} \tag{8}$$

und daraus auf Grund des Vergleichs mit (7)

$$\frac{(V_1 - b)(V_2 - b)(V_1 + V_2)}{V_1^2 V_2^2} \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} = \frac{2V_1 - b}{V_1^2} - \frac{2V_2 - b}{V_2^2}. \tag{9}$$

Aus (8) und (9) können die Grenzvolumina $V_1 = V'$ und $V_2 = V''$ bestimmt werden, wenn die Temperatur T_0 vorgegeben ist. Mit Hilfe der VAN-DER-WAALSschen Gleichung (1) kann damit der zugeordnete Sättigungsdruck $p_S = p_S(T_0)$ bestimmt werden. Umgekehrt kann aus $V'(p_S, T)$ und $V''(p_S, T)$ auf die VAN-DER-WAALSschen Größen a und b geschlossen werden. Die Auswertung erfolgt numerisch.

2.2.2. Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Bei normalem Luftdruck $p = 101{,}325$ kPa beträgt die Siedetemperatur des Wassers 100 °C. Zur Erhöhung des Siedepunktes auf 101 °C ist ein Druck von 105,001 kPa erforderlich. Das spezifische Volumen steigt bei der Verdampfung unter normalem Luftdruck von $1{,}04 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}$ auf $1{,}673\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}$. Berechnen Sie aus diesen Angaben die Verdampfungswärme des Wassers bei normalem Luftdruck (Verdampfungsenthalpie).

Lösung:

Wir gehen von der Gleichgewichtsbedingung zwischen den beiden Phasen

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \tag{1}$$

aus. Nach (2.2./11) gelten, bezogen auf ein Kilomol, die Formeln

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{N_A}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{N_A}. \tag{2}$$

Um die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur im Gleichgewicht des Verdampfungsprozesses zu bestimmen, differenzieren wir (1) nach T:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{\partial p}{\partial T} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{\partial p}{\partial T}. \quad (3)$$

Wir setzen (2) in (3) ein und erhalten

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}. \quad (4)$$

Die Differenz der Entropien kann durch die Verdampfungswärme Q ausgedrückt werden:

$$Q = T(S_2 - S_1). \quad (5)$$

Damit folgt die **Clausius-Clapeyronsche** Differentialgleichung der Dampfdruckkurve

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}}. \quad (6)$$

Zur Berechnung der Siedewärme lösen wir nach Q auf und setzen die vorliegenden Werte ein. Es folgt

$$Q = T\,(V_2 - V_1)\,\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

$$Q = \frac{373 \cdot 18 \cdot 1{,}672 \cdot 3{,}676}{1}\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}} = 41{,}3\ \mathrm{MJ\ kmol^{-1}} = 2{,}29\ \mathrm{MJ\ kg^{-1}}.$$

Die Abweichung gegenüber dem genauen Wert von 2,256 MJ $\mathrm{kg^{-1}}$ erklärt sich daraus, daß die Differentiale durch Differenzen ersetzt wurden.
(6) kann auch zur Berechnung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck benutzt werden.

2.2.3. Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

Der Sättigungsdruck des Wasserdampfes beträgt bei 100 °C 101,3 kPa, die Verdampfungswärme 2,256 MJ $\mathrm{kg^{-1}}$. Bestimmen Sie unter Verwendung dieser Daten genähert die Abhängigkeit der Verdampfungswärme und des Sättigungsdruckes von der Temperatur. Die spezifische Wärmekapazität ist dabei als Konstante zu behandeln. Welche Werte erhält man für 150 °C?

Lösung:

Wir bestimmen zunächst die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur. Einmal kann die Flüssigkeit bei der Temperatur T_0 und dem Druck p verdampft werden und anschließend eine Erwärmung bei konstantem Druck p erfolgen. Die hierfür erforderliche Verdampfungswärme setzen wir näherungsweise gleich der Verdampfungswärme Q_0 beim Sättigungsdruck $p_0 = p_S(T_0)$. Das andere Mal kann zunächst eine Erwärmung der Flüssigkeit auf die Temperatur T vorgenommen und danach die Substanz verdampft werden. Bezeichnet Q_T die hierfür erforderliche Verdampfungswärme, ferner C_1 die spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit, so können wir genähert schreiben

$$Q_0 + C_p(T - T_0) = C_1(T - T_0) + Q_T. \quad (1)$$

Wir lösen (1) nach Q_T auf und setzen den erhaltenen Wert in die Clausius-Clapeyronsche Differentialgleichung ein. Es folgt

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{Q_0 + (C_p - C_1)\,(T - T_0)}{(V_2 - V_1)\,T}. \quad (2)$$

Das Volumen V_1 der Flüssigkeit ist im allgemeinen gegen das Volumen V_2 des Dampfes zu vernachlässigen. V_2 können wir genähert durch die Gleichung des idealen Gases ausdrücken:

$$V_2 = \frac{RT}{p}. \tag{3}$$

Damit ergibt sich aus (2), wenn wir die Variablen trennen und integrieren,

$$\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = \int_{T_0}^{T} \frac{Q_0 + (C_p - C_1)(T - T_0)}{RT^2} \,\mathrm{d}T. \tag{4}$$

Nach Auswertung der Integrale folgt, wenn man beide Seiten in die e-Potenz erhebt und nach dem Sättigungsdruck $p(T)$ auflöst,

$$p = p_0 \exp\left[\frac{Q_0 - (C_p - C_1)(T - T_0)}{RT} + \frac{C_p - C_1}{R} \ln \frac{T}{T_0}\right]. \tag{5}$$

Für $T = 423$ K, $T_0 = 373$ K erhält man aus (1), wenn man nach Q_T auflöst,

$$\begin{aligned} Q_{150} &= [2{,}256 \cdot 10^6 \cdot 18 + (3{,}5 \cdot 8{,}314 - 4{,}187 \cdot 18)\,10^3 \cdot 50]\ \mathrm{J\,kmol^{-1}} \\ &= 38{,}3\ \mathrm{MJ\,kmol^{-1}} = 2{,}13\ \mathrm{MJ\,kg^{-1}}. \end{aligned}$$

Der genaue Meßwert beträgt 2,11 MJ kg^{-1}.
Aus (5) ergibt sich für den Sättigungsdruck bei 150 °C

$$\begin{aligned} p = 101{,}3 \exp &\left[\frac{18 \cdot 2{,}256 \cdot 10^6 - (3{,}5 \cdot 8{,}314 - 18 \cdot 4{,}187) \cdot 10^3 \cdot 50}{8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 423}\right. \\ &\left. + \frac{3{,}5 \cdot 8{,}314 - 18 \cdot 4{,}187}{8{,}314} \ln \frac{423}{373}\right] \mathrm{kPa} = 457\ \mathrm{kPa}. \end{aligned}$$

Der genaue Meßwert beträgt 475 kPa. Die Abweichungen sind hauptsächlich auf die Näherung durch das ideale Gas zurückzuführen.

2.2.4. Verflüssigung nach dem Gegenstromverfahren von Linde

Zur Erzeugung flüssigen Sauerstoffs wird dieser von $p_A = 25$ MPa auf $p_E = 100$ kPa gedrosselt entspannt und dabei in einem Gegenstromverfahren vorgekühlt (vgl. Bild 2.2.4). Berechnen Sie den Anteil des verflüssigten Sauerstoffs, wenn die Ausgangstemperatur $T_A = 273$ K beträgt. Als Endtemperatur ist die Verflüssigungstemperatur $T_E = 90$ K einzusetzen. Die Wärmekapazität bei konstantem Druck in der Umgebung der Ausgangstemperatur beträgt $C_p = 3{,}5R$, die Verdampfungsenthalpie bei Normaldruck 214 kJ kg^{-1}.

Lösung:

Der in Bild 2.2.4 nach rechts einströmende Sauerstoff wird durch das nach oben abströmende Gas vorgekühlt. Dieser Wärmetausch vollzieht sich bei konstantem Druck. Daher gilt nach dem ersten Hauptsatz

$$(\delta Q)_p = (\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V)_p = (\mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p)_p = \mathrm{d}H_p = 0. \tag{1}$$

Die Enthalpie des Systems bleibt unverändert. Was dem einströmenden Gas durch die Vorkühlung entzogen wird, wird dem abströmenden Gas vollständig wieder zugeführt. Wir können demzufolge den Anteil des verflüssigten Sauerstoffs auf Grund der **Enthalpiebilanz** bestimmen. Dabei haben wir zu berücksichtigen, daß das abströmende Gas nach seiner Ent-

spannung auf den Enddruck p_E wieder die Anfangstemperatur T_A annimmt, wenn der Enthalpieunterschied im Gegenstromverfahren vollständig ausgenützt wird.
Schreiben wir $H = H(p, T)$ und bezeichnen den Anteil der gasförmigen Substanz mit x, den der flüssigen mit $1 - x$, so muß für ein Kilomol gelten

$$H_2(p_A, T_A) = (1 - x)\, H_1(p_E, T_E) + x H_2(p_E, T_A). \tag{2}$$

Darin bezeichnet der Index 1 die flüssige, der Index 2 die gasförmige Substanz.

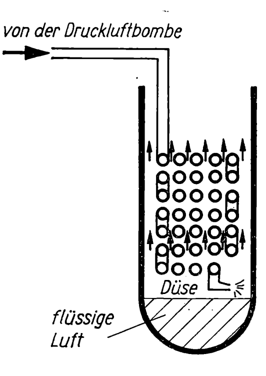


Bild 2.2.4. Verflüssigung nach LINDE. Der nicht verflüssigte Anteil strömt zwischen den Rohren nach oben.

Soll 1 kmol Gas bei dem Druck p_E verflüssigt werden, so ist die Verdampfungswärme $Q(p_E, T_E)$ aufzuwenden. Man kann daher schreiben

$$H_1(p_E, T_E) = H_2(p_E, T_E) - Q(p_E, T_E). \tag{3}$$

Wir setzen (3) in (2) ein und berechnen den Anteil $1 - x$ der verflüssigten Substanz. Es folgt

$$1 - x = \frac{H_2(p_A, T_A) - H_2(p_E, T_A)}{H_2(p_E, T_E) - Q(p_E, T_E) - H_2(p_E, T_A)}. \tag{4}$$

Zur numerischen Auswertung der Gleichung (4) berücksichtigen wir, daß die Enthalpie $H_2(p_A, T_A)$ sich nicht ändert, wenn das Gas gedrosselt entspannt wird. Wir schreiben daher

$$H_2(p_A, T_A) = H_2(p_E, T_A + \Delta T), \tag{5}$$

wobei ΔT die Temperaturänderung nach dem JOULE-THOMSON-Effekt angibt (siehe 2.1.6.). Für den Zähler in (4) folgt damit

$$H_2(p_A, T_A) - H_2(p_E, T_A) = H_2(p_E, T_A + \Delta T) - H_2(p_E, T_A) = \int_{T_A}^{T_A+\Delta T} C_p \,\mathrm{d}T. \tag{6}$$

Im Nenner ergibt sich

$$H_2(p_E, T_E) - H_2(p_E, T_A) = \int_{T_A}^{T_E} C_p \,\mathrm{d}T. \tag{7}$$

Daraus erhalten wir für den Anteil der verflüssigten Substanz

$$1 - x = \frac{\int_{T_A}^{T_A+\Delta T} C_p \,\mathrm{d}T}{\int_{T_A}^{T_E} C_p \,\mathrm{d}T - Q(p_E, T_E)} = \frac{-\Delta T C_p}{(T_E - T_A)\, C_p + Q(p_E, T_E)}. \tag{8}$$

Nach der numerischen Rechnung in 2.1.6. ist $\Delta T = -75{,}9$ K. Aus (8) ergibt sich mit den vorliegenden Werten

$$1 - x = \frac{75{,}9 \cdot 3{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3}{(273 - 90) \cdot 3{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 + 214 \cdot 32 \cdot 10^3} = 0{,}191.$$

19% des einströmenden Sauerstoffs werden im vorliegenden Fall durch das LINDEsche Verfahren verflüssigt.

2.2.5. Isochore Zustandsänderung

Ein geschlossener Kessel mit dem Volumen $V = 12\ \text{m}^3$ enthält gesättigten Wasserdampf unter dem Druck $p_0 = 0{,}8$ MPa mit dem Dampfgehalt $x_0 = 0{,}75$. Welche Energie ist zuzuführen, um gesättigten Wasserdampf mit dem Dampfgehalt $x_1 = 0{,}90$ zu erhalten? Wie steigt dabei der Druck? Berechnen Sie die technische Arbeit des Dampfes bei dem Prozeß und deuten Sie diesen im p,V- und im T,S-Diagramm.

Lösung:

Wir schreiben das Volumen nach (2.2./17)

$$V = V_x = (m' + m'')\,(1 - x)\,\frac{V'}{m'} + x\,\frac{V''}{m''}. \tag{1}$$

Die spezifischen Volumina V'/m' und V''/m'' sind aus Tabelle 2.2.1 zu entnehmen. Der Dampfanteil x folgt gemäß (2.2./15):

$$x = \frac{m''}{m' + m''}. \tag{2}$$

Aus (1) und (2) können daher die Größen m' und m'' bestimmt werden. Der sich einstellende Druck folgt ebenfalls aus Tabelle 2.2.1.
Die zuzuführende Energie ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz. Wegen $\mathrm{d}V = 0$ erhalten wir

$$(\delta Q)_V = \mathrm{d}U. \tag{3}$$

Da aus Tabelle 2.2.1 die innere Energie nicht entnommen werden kann, formen wir um:

$$(\mathrm{d}U)_V = \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p. \tag{4}$$

Hieraus ergibt sich

$$Q_{01} = H_1 - H_0 - V(p_1 - p_0). \tag{5}$$

Die Enthalpie setzt sich gemäß

$$H = H' + H'' = (m' + m'')\left[(1 - x)\,\frac{H'}{m'} + x\,\frac{H''}{m''}\right] \tag{6}$$

zusammen, wobei H'/m' und H''/m'' Tabelle 2.2.1 zu entnehmen sind. Aus (5) erhalten wir

$$Q_{01} = (m' + m'')\left[(1 + x_1)\,\frac{H_1'}{m_1'} - (1 - x_0)\,\frac{H_0'}{m_0'} + x_1\,\frac{H_1''}{m_1''} - x_0\,\frac{H_0''}{m_0''}\right]$$
$$- V(p_1 - p_0). \tag{7}$$

Für die technische Arbeit erhält man nach (1.2.4./7)

$$A_{01} = -\int_{p_0}^{p_1} V\,\mathrm{d}p = -V(p_1 - p_0). \tag{8}$$

Im p,V-Diagramm nach Bild 2.2.5a ergibt sich die technische Arbeit proportional einem Rechteck mit der einen Seitenlänge V. Die zweite Seitenlänge folgt als Differenz $p_1 - p_0$, die aus den Schnittpunkten der beiden Isohygren $x = x_0$ und $x = x_1$ mit der Isochoren V bestimmt werden kann.

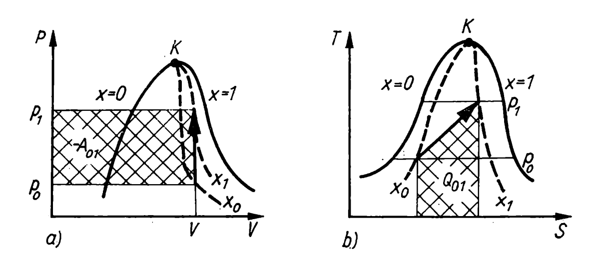


Bild 2.2.5. Isochorer Prozeß
a) p,V-Diagramm, b) T,S-Diagramm

Im T,S-Diagramm nach Bild 2.2.5b erhält man die zuzuführende Energie

$$Q_{01} = \int_{S_0}^{S_1} T \, \mathrm{d}S \tag{9}$$

als Flächenstück unterhalb der Kurve, die den Anfangszustand *0* in den Endzustand *1* überführt.
Mit den Werten nach Tabelle 2.2.1 folgt aus (1)

$$m' + m'' = \frac{12}{0{,}25 \cdot 0{,}00115 + 0{,}75 \cdot 0{,}2403} \text{ kg} = 66{,}6 \text{ kg}.$$

Das Volumen des siedenden Wassers beträgt nur 1,5‰ des Dampfvolumens. Dieses Verhältnis ändert sich auch während des Erwärmungsprozesses nur wenig. Wir können das spezifische Volumen nach der Erwärmung daher gleich

$$\frac{V_1''}{m_1''} = \frac{12}{66{,}6 \cdot 0{,}9} \text{ m}^3\,\text{kg}^{-1} = 0{,}200 \text{ m}^3\,\text{kg}^{-1}$$

setzen. Aus Tabelle 2.2.1 entnehmen wir für diesen Wert $p_1 = 0{,}97$ MPa. Der Druck steigt somit um 0,17 MPa.
Für die zuzuführende thermische Energie folgt mit den aus Tabelle 2.2.1 interpolierten Werten

$$Q_{01} = 66{,}6(0{,}10 \cdot 755 - 0{,}25 \cdot 721 + 0{,}90 \cdot 2776 - 0{,}75 \cdot 2768) \text{ kJ}$$
$$- 12 \cdot (0{,}97 - 0{,}80) \cdot 10^3 \text{ kJ} = 19{,}1 \text{ MJ}.$$

Die technische Arbeit des Systems wird nach (8) gleich

$$A_{01} = -12 \cdot 0{,}17 \cdot 10^6 \text{ J} = -2{,}04 \text{ MJ}.$$

Das negative Vorzeichen kennzeichnet die Aufnahme technischer Arbeit durch das Medium.

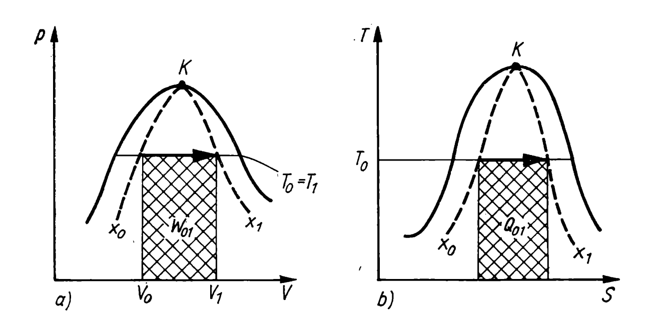
2.2.6. Isobare und isotherme Zustandsänderung

Ein Behälter enthält 50 kg Naßdampf mit 70% Dampfgehalt. Der Druck beträgt 0,6 MPa. Durch Wärmeverlust sinkt der Dampfgehalt auf 40%. Wie verringert sich dabei das Volumen, wie groß ist der Energieverlust, welche mechanische Arbeit wird auf das Gemisch übertragen?

Lösung:

Im Naßdampfgebiet sind die isobare und die isotherme Zustandsänderung identisch; Isothermen und Isobaren fallen zusammen (vgl. Bild 2.2.6). Das Volumen ist gemäß (2.2./17) bestimmt. Die spezifischen Volumina V'/m' und V''/m'' ändern sich bei isothermen und isobaren Prozessen im Naßdampfgebiet nicht. Das gleiche gilt für die gesamte Masse $m' + m''$. Für die Volumenänderung folgt daher

$$V_1 - V_0 = (m' + m'')(x_1 - x_0)\left(\frac{V''}{m''} - \frac{V'}{m'}\right). \quad (1)$$



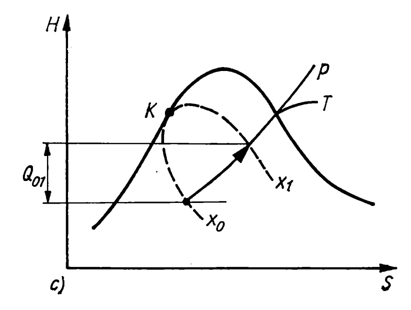


Bild 2.2.6. Isobarer Prozeß
a) p,V-Diagramm, b) T,S-Diagramm, c) H,S-Diagramm

Die aufzuwendende thermische Energie Q_{01} ist nach dem ersten Hauptsatz bei isobaren Prozessen der Enthalpieänderung identisch:

$$(\delta Q)_p = \mathrm{d}H, \qquad Q_{01} = H_1 - H_0. \quad (2)$$

Die Enthalpien werden gemäß $H = H' + H''$ in den Anteil der Flüssigkeit und den Anteil des Dampfes zerlegt. Da sich die spezifischen Enthalpien H'/m' und H''/m'' während des isobaren Prozesses im Naßdampfgebiet nicht ändern, folgt

$$H_1 - H_0 = (m_1' - m_0')\frac{H'}{m'} + (m_1'' - m_0'')\frac{H''}{m''}. \quad (3)$$

Setzt man

$$m' = (1 - x)(m' + m''), \qquad m'' = x(m' + m'') \quad (4)$$

in (3) ein, so folgt

$$Q_{01} = H_1 - H_0 = (x_1 - x_0)(H'' - H'). \qquad (5)$$

Hierin gibt

$$H'' - H' = (m' + m'')\left(\frac{H''}{m''} - \frac{H'}{m'}\right) \qquad (6)$$

die Verdampfungsenergie an.
Für die Raumänderungsarbeit erhält man

$$W_{01} = \int_{V_0}^{V_1} p \, \mathrm{d}V = p(V_1 - V_0). \qquad (7)$$

Im p,V-Diagramm nach Bild 2.2.6 ist die Verdrängungsarbeit W_{01} ein Rechteck, dessen eine Seitenlänge durch den Druck p gegeben ist. Die andere Seitenlänge $V_1 - V_0$ ergibt sich aus den Schnittpunkten der Isobaren p mit den Isohygren x_0 und x_1.
Im T,S-Diagramm stellt Q_{01} ein Rechteck dar, dessen eine Seite durch die Temperatur T bestimmt ist. Die andere Seite ergibt sich aus den Schnittpunkten der beiden Isohygren mit der Isothermen. Im MOLLIERschen H,S-Diagramm kann die thermische Energie Q_{01} direkt abgelesen werden.
Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir nach (2.2./17)

$$V_0 = 50(0{,}3 \cdot 0{,}00110 + 0{,}7 \cdot 0{,}31556)\ \mathrm{m}^3 = 11{,}060\ \mathrm{m}^3,$$

$$V_1 = 50(0{,}6 \cdot 0{,}00110 + 0{,}4 \cdot 0{,}31556)\ \mathrm{m}^3 = 6{,}344\ \mathrm{m}^3.$$

Die aufzuwendende thermische Energie ist nach (5) gleich

$$Q_{01} = (0{,}4 - 0{,}7) \cdot 50 \cdot (2756{,}4 - 670{,}4)\ \mathrm{kJ} = -31{,}29\ \mathrm{MJ},$$

d. h., das System gibt 31,29 MJ ab. Die mechanische Arbeit nach (7) ist gleich

$$W_{01} = 0{,}6 \cdot 10^6 \cdot (6{,}344 - 11{,}060)\ \mathrm{J} = -2{,}83\ \mathrm{MJ}.$$

Dem System werden 2,83 MJ an mechanischer Arbeit zugeführt.

2.2.7. Isentrope Entspannung

Durch Entspannung von 3,0 auf 0,1 MPa wird trocken gesättigter Wasserdampf in einem isentropen Prozeß in Naßdampf verwandelt. Berechnen Sie den Dampfanteil nach der Entspannung, die Verdrängungsarbeit und die technische Arbeit bei diesem Prozeß je Kilogramm Dampf. Stellen Sie den Vorgang im H,S-Diagramm dar.

Lösung:

Aus dem ersten Hauptsatz

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}H + \mathrm{d}A \qquad (1)$$

folgt wegen $\mathrm{d}S = 0$ für die technische Arbeit

$$A_{01} = -(H_1 - H_0). \qquad (2)$$

Wir setzen $H_0 = H_0''$, $H_1 = (1 - x_1) H_1' + x_1 H_1''$ in (2) ein und erhalten

$$A_{01} = H_0'' - x_1 H_1'' - (1 - x_1) H_1'. \qquad (3)$$

Für die Verdrängungsarbeit ergibt sich aus (1)

$$W_{01} = \int_{V_0}^{V_1} p\,\mathrm{d}V = -(U_1 - U_0). \qquad (4)$$

Da man die innere Energie in der Form $U = H - pV$ schreiben kann, folgt aus (4)

$$W_{01} = -(H_1 - H_0 + p_0V_0 - p_1V_1). \tag{5}$$

Der Dampfanteil x_1 folgt aus der Entropiebilanz. Wegen $x_0 = 1$ erhalten wir

$$S_0'' = S_1'(1 - x_1) + x_1S_1'' \tag{6}$$

und daraus

$$x_1 = \frac{S_0'' - S_1'}{S_1'' - S_1'}. \tag{7}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir aus Tabelle 2.2.1 nach (7)

$$x_1 = \frac{6{,}1832 - 1{,}3027}{7{,}3608 - 1{,}3027} = 0{,}806.$$

Nach (3) folgt

$$A_{01} = (2{,}676 - 0{,}806 \cdot 2{,}802 - 0{,}194 \cdot 0{,}417)\ \text{MJ} = 337\ \text{kJ}.$$

(2.2./17) ergibt $V_1 = 1{,}366\ \text{m}^3$. Aus (5) erhält man

$$W_{01} = 337\ \text{kJ} - (3{,}0 \cdot 0{,}066 - 0{,}1 \cdot 1{,}366)\ \text{MJ} = 276\ \text{kJ}.$$

Bild 2.2.7 zeigt die isentrope Entspannung im H,S-Diagramm.

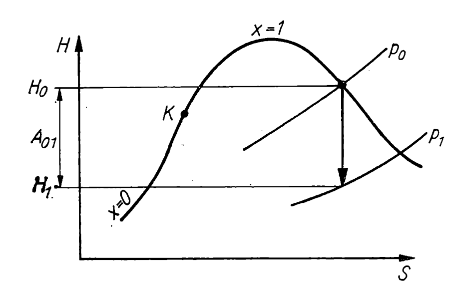


Bild 2.2.7. H,S-Diagramm der isotropen Entspannung

2.2.8. Isotherme Entspannung des überhitzten Dampfes

Trocken gesättigter Dampf unter einem Druck von 1 MPa wird isotherm auf 0,1 MPa entspannt. Bestimmen Sie die aufzuwendende thermische Energie und die technische Arbeit.

Lösung:

Die aufzuwendende thermische Energie folgt bei konstanter Temperatur gemäß

$$Q_{01} = T(S_1 - S_0) \tag{1}$$

aus dem T,S-Diagramm (vgl. Bild 2.2.8a). Nach dem ersten Hauptsatz $\delta Q = \mathrm{d}H + \mathrm{d}A$ erhält man

$$Q_{01} = (H_1 - H_0) + (A_1 - A_0), \tag{2}$$

woraus sich in Verbindung mit (1)

$$A_{01} = A_1 - A_0 = T(S_1 - S_0) - (H_1 - H_0) \tag{3}$$

ergibt.

Die thermische Energie Q_{01} stellt sich im T,S-Diagramm nach Bild 2.2.8a als Rechteck $T(S_1 - S_0)$ dar. S_1 und S_0 folgen aus den Schnittpunkten der Kurven p_0 und p_1 mit der Isotherme T. Im H,S-Diagramm (vgl. Bild 2.2.8b) berücksichtigen wir



$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \tag{4}$$

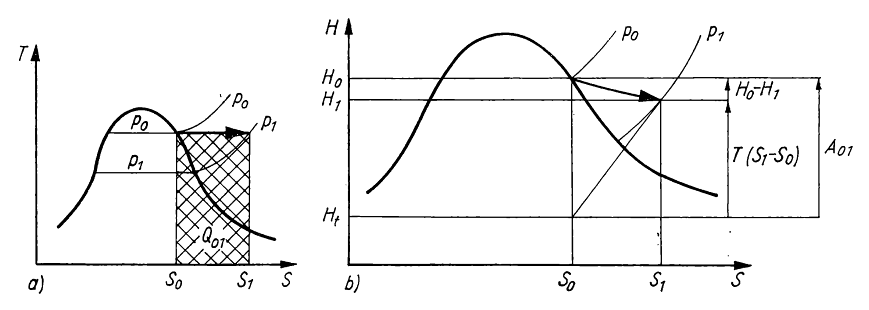


Bild 2.2.8. Isotherme Entspannung eines überhitzten Dampfes
a) T,S-Diagramm, b) H,S-Diagramm

nach (1.2./9b). Die Steigung der Tangente an die Isobare im H,S-Diagramm gibt somit die Temperatur an. Hieraus folgt ein Verfahren zur grafischen Bestimmung der thermischen Energie und der Verdrängungsarbeit:

Im Schnittpunkt der Isotherme T mit der Isobare p_1 wird an diese die Temperatur T nach (4) angelegt. Ihr Schnittpunkt mit der Geraden S_0 liefert einen Enthalpiewert H_t. Die technische Arbeit ergibt sich nach Bild 2.2.8b als Enthalpiedifferenz

$$A_{01} = H_0 - H_t, \tag{5}$$

die erforderliche thermische Energie als Enthalpiedifferenz

$$Q_{01} = T(S_1 - S_0) = H_1 - H_t. \tag{6}$$

Aus dem Mollier-Diagramm für Wasser entsprechend Bild 2.2.8b entnimmt man $H_0 = 2{,}78$ MJ, $S_0 = 6{,}58$ kJ K^{-1}. Wenn man auf der Isotherme 180 °C bis zur Isobare 0,1 MPa fortschreitet, folgt $H_1 = 2{,}83$ MJ, $S_1 = 7{,}75$ kJ K^{-1}. Die Tangente an die Isobare 0,1 MPa trifft die Isentrope 7,75 kJ K^{-1} bei $H_t = 2{,}34$ MJ. Daraus folgt

$$A_{01} = (2{,}78 - 2{,}34)\ \text{MJ} = 0{,}44\ \text{MJ},$$

$$Q_{01} = (2{,}83 - 2{,}34)\ \text{MJ} = 0{,}49\ \text{MJ}.$$

Für die Temperatur T ergibt sich aus (6)

$$T = \frac{2{,}83 - 2{,}34}{7{,}75 - 6{,}65}\, 10^3\ \text{K} = 445\ \text{K}.$$

Die so errechnete Temperatur von 172 °C weicht um weniger als 5% vom genauen Wert 180 °C ab.

2.2.9. Clausius-Rankine-Prozeß

Der Carnot-Prozeß läßt sich im Naßdampfgebiet technisch nicht anwenden, da sowohl im Bereich der vollständigen Verflüssigung als auch im Bereich der vollständigen Verdampfung die isotherme Entspannung praktisch nicht durchführbar ist und die isentrope Kompression

einen zu großen Verdichterdruck erfordert. Statt dessen wendet man zur Umwandlung thermischer in mechanische Energie den CLAUSIUS-RANKINE-Prozeß an. Dabei wird der folgende Kreisprozeß durchlaufen (vgl. Bild 2.2.9):

0—1 isentrope Expansion in der Turbine vom trocken gesättigten Zustand in Naßdampf vorgegebener Temperatur $T_1 = T_1(p_{\min})$,

1—2 isobar-isotherme Kondensation im Kondensator bis zur vollständigen Verflüssigung,

2—3 isentrope Kompression der Flüssigkeit in der Speisepumpe bis zum Maximaldruck $p_{\max}$,

3—0 isobare Erwärmung bis zur Siedetemperatur $T_S = T_S(p_{\max})$ und anschließend vollständige Verdampfung.

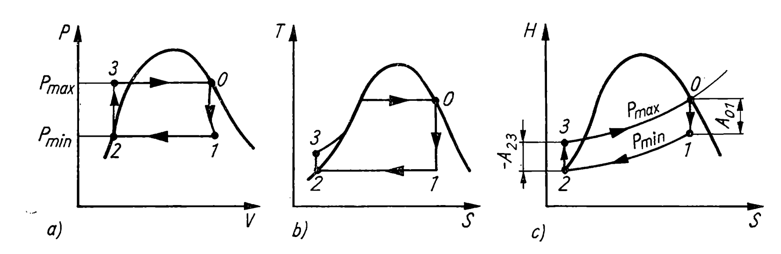


Bild 2.2.9. CLAUSIUS-RANKINE-Prozeß
a) p,V-Diagramm, b) T,S-Diagramm, c) H,S-Diagramm

Der CLAUSIUS-RANKINE-Prozeß werde zwischen dem minimalen Druck $p_{\min} = 5$ kPa und dem maximalen Druck $p_{\max} = 10$ MPa durchgeführt, wobei in der Minute 300 kg Wasser umlaufen. Bestimmen Sie den Wirkungsgrad des Prozesses, die nutzbare mechanische Leistung, die aufzuwendende thermische Leistung und die bei den einzelnen Arbeitsgängen umgesetzte technische Arbeit.

Lösung:

Thermische Energie wird dem System während der isobaren Erwärmung *3—0* zugeführt; während der isobar-isothermen Kondensation *1—2* geht sie an die Umgebung verloren. Zugeführte und abgeführte thermische Energie ergeben sich aus den Enthalpiedifferenzen

$$Q_{30} = H_0 - H_3 > 0, \tag{1}$$

$$Q_{12} = H_2 - H_1 = T_1(S_2 - S_1) < 0, \tag{2}$$

die dem H,S-Diagramm direkt entnommen werden können (vgl. Bild 2.2.9c). Aus (1) und (2) folgt der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_{30} - Q_{12}}{Q_{30}} = 1 - \frac{T_1(S_1 - S_2)}{H_0 - H_3} = 1 - \frac{H_1 - H_2}{H_0 - H_3}. \tag{3}$$

Die umgesetzte mechanische Arbeit ergibt sich aus den thermischen Energien:

$$W = Q_{30} - Q_{12} = (H_0 - H_3) + (H_2 - H_1) = H_0 - H_3 - T_1(S_1 - S_2). \tag{4}$$

Während der isentropen Expansion *0—1* wird technische Arbeit an die Umgebung abgeführt ($A_{01} > 0$), während der isentropen Kompression *2—3* vom System aufgenommen ($A_{23} < 0$). Hierfür erhält man wegen $\mathrm{d}A = -\mathrm{d}H$ für $\mathrm{d}S = 0$

$$A_{01} = -(H_1 - H_0), \tag{5}$$

$$A_{23} = -(H_3 - H_2). \tag{6}$$

Die einzelnen Beiträge der technischen Arbeit können dem H,S-Diagramm unmittelbar entnommen werden. Für die technische Arbeit bei einem Umlauf gilt nach (4), (5), (6)

$$A = W. \tag{7}$$

Im vorliegenden Fall entnehmen wir Tab. 2.2.1

$$T_0 = T_S(p_{max}) = T_S(10 \text{ MPa}) = 584{,}12 \text{ K},$$

$$T_1 = T_S(p_{min}) = T_S(5 \text{ kPa}) = 306{,}06 \text{ K}.$$

T_3 liegt zwischen $T_0 = T_{max}$ und $T_1 = T_2 = T_{min}$.
Je Kilogramm Umlaufmittel ergibt sich nach Tabelle 2.2.1

$$S_0 = S_0'' = S_1 = 5{,}6143 \text{ kJ K}^{-1}, \qquad H_0 = H_0'' = 2{,}724 \text{ MJ},$$

$$S_2 = S_2' = 0{,}4762 \text{ kJ K}^{-1}, \qquad H_2 = H_2' = 137{,}8 \text{ kJ}.$$

Die aufzuwendende mechanische Energie bei der isentropen Kompression der Flüssigkeit wird vernachlässigt und somit

$$A_{23} = 0, \qquad H_3 = H_2 \tag{8}$$

gesetzt. H_1 folgt aus der Beziehung

$$H_2 - H_1 = T_1(S_2 - S_1) \tag{9}$$

und ergibt sich gleich $H_1 = 1{,}573$ MJ.
Für den Wirkungsgrad erhält man aus (3)

$$\eta = 1 - \frac{1{,}573 - 0{,}138}{2{,}724 - 0{,}138} = 0{,}445.$$

Je Sekunde durchlaufen 5 kg den Kreisprozeß. Die erforderliche Heizleistung beträgt somit

$$P_Q = 5 \cdot (2{,}724 - 0{,}138) \text{ MW} = 12{,}93 \text{ MW}.$$

Dafür wird die mechanische Leistung

$$P_M = 0{,}445 \cdot 12{,}93 \text{ MW} = 5{,}75 \text{ MW}$$

zur Verfügung gestellt. Sie kann auch nach dem Mollier-Diagramm errechnet werden.

2.2.10. Kältemaschine

Ein Kühlraum werde auf konstanter Temperatur T_0 unterhalb der Umgebungstemperatur T_u gehalten. Dazu sei es erforderlich, in der Zeiteinheit die Wärmeenergie $\dot{Q}$ abzuführen. Zu diesem Zweck wird der folgende Kreisprozeß im mathematischen Drehsinn (Linksprozeß) durchlaufen (vgl. T,S-Diagramm, Bild 2.2.10):

1. Das Umlauf- bzw. Arbeitsmittel befindet sich im trocken gesättigten Zustand *0* bei der Verdichtertemperatur $T_v = T_0$ und wird isentrop verdichtet. Es geht in den überhitzten Gaszustand *1* über.
2. Nach Austritt aus dem Verdichter kühlt sich das Arbeitsmedium bei konstantem Druck $p_1 = p_2$ ab. Die Temperatur fällt zunächst (Vorkühlung) und bleibt mit Beginn der Verflüssigung konstant (Kondensationstemperatur $T_k = T_2$). Der Arbeitstakt wird bis zum Zustand *2* der vollständigen Verflüssigung fortgeführt.
3. Das Arbeitsmittel wird bei konstanter Enthalpie entspannt, so daß es sich auf die im Kühlraum aufrechtzuerhaltende Temperatur T_0 abkühlt. Dabei wird es in den Naßdampfzustand *3* überführt.

4. Aus dem zu kühlenden Raum wird dem Arbeitsmedium thermische Energie zugeführt, so daß es bei gleichbleibendem Druck und gleichbleibender Temperatur wieder in den trocken gesättigten Zustand *0* zurückverwandelt wird.

Der Kälteprozeß werde mit Ammoniak betrieben. Die Umgebungstemperatur sei gleich $-2\,°C$, die Temperatur des Kühlraumes $-35\,°C$.

Nach dem MOLLIER-Diagramm für Ammoniak ist der durch $-35\,°C$ bestimmte Zustand auf der Grenzkurve $x = 1$ durch $S_0 = 6{,}15\ \mathrm{kJ\ K^{-1}}$, $H_0 = 1720\ \mathrm{kJ}$ (bezogen auf 1 kg) gekennzeichnet. Der Sättigungsdruck beträgt dabei $p_0 = 100\ \mathrm{kPa}$. Auf der Grenzkurve $x = 0$ entspricht der Temperatur $-2\,°C$ ein Sättigungsdruck $p_2 = 400\ \mathrm{kPa}$ bei $H_2 = 490\ \mathrm{kJ}$. Im Gebiet des überhitzten Dampfes sind der Isobaren 400 kPa und der Entropie $S_0 = S_1 = 6{,}15\ \mathrm{kJ\ K^{-1}}$ die Isothermen 60 °C und die Enthalpie $H_1 = 1910\ \mathrm{kJ}$ zugeordnet.

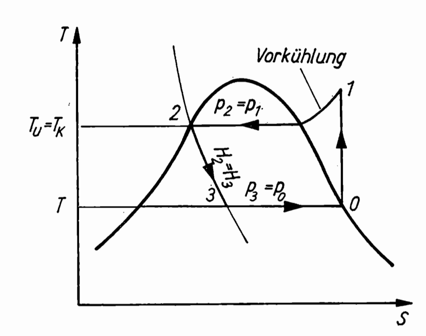


Bild 2.2.10. T,S-Diagramm des Kühlprozesses

Berechnen Sie, welche mechanische Leistung P aufzuwenden ist, wenn eine abzuführende Wärmeleistung $\dot{Q} = 2{,}5\ \mathrm{kW}$ gefordert wird. Wie groß ist dabei der Umlaufstrom des Arbeitsmittels?

Lösung:

Der erste Arbeitstakt (isentrope Verdichtung) geht ohne Wärmeaustausch vor sich. Die an die Umgebung abgegebene mechanische Energie folgt auf Grund des ersten Hauptsatzes:

$$W_{01} = \int_{V_0}^{V_1} p\,\mathrm{d}V = -(U_1 - U_0). \tag{1}$$

Da U_1 größer als U_0 ist, ergibt sich für W_{01} ein negativer Wert, d. h., dem Umlaufmittel ist mechanische Energie zuzuführen.

Während des zweiten Arbeitstaktes (isobare Verdichtung) nimmt das Umlaufmittel ebenfalls mechanische Arbeit auf. Der Vorgang läuft bei konstantem Druck $p_2 = p_1$ ab, so daß man

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = p_2(V_2 - V_1) \tag{2}$$

erhält. Beim Abkühlen und Verflüssigen gibt das Umlaufmittel an die Umgebung thermische Energie ab:

$$Q_{12} = \int_{U_1}^{U_2} \mathrm{d}U + \int_{p_2V_1}^{p_2V_2} \mathrm{d}(p_2V) = \int_{H_1}^{H_2} \mathrm{d}H = H_2 - H_1 < 0. \tag{3}$$

Der dritte Takt (Entspannung bei konstanter Enthalpie) wird zunächst als isentroper Vorgang behandelt. Bei der isentropen Entspannung von V_2 auf V_3 gibt das Arbeitsmittel an den

Kompressor die mechanische Energie

$$W_{23} = \int_{V_2}^{V_3} p \, \mathrm{d}V = -(U_3 - U_2) \tag{4}$$

ab. Die innere Energie verringert sich mit abnehmender Temperatur, so daß $W_{23} > 0$ gilt. Während des vierten Taktes überträgt das Arbeitsmittel an den Kompressor die mechanische Energie

$$W_{30} = \int_{V_3}^{V_0} p \, \mathrm{d}V = -(U_0 - U_3) + T_\mathrm{v}(S_0 - S_3) = -(U_0 - U_3) + H_0 - H_3 \tag{5}$$

und nimmt aus dem Kühlraum die Wärmeenergie

$$Q_{30} = T_\mathrm{v} \int_{S_3}^{S_0} \mathrm{d}S = T_\mathrm{v}(S_0 - S_3) = H_0 - H_3 \tag{6}$$

auf.
Für die gesamte aufzuwendende mechanische Energie folgt

$$-W = -\oint p \, \mathrm{d}V = -(W_{01} + W_{12} + W_{23} + W_{30}) = H_1 - H_2 + H_3 - H_0. \tag{7}$$

Da sich auch die ausgetauschten thermischen Energien Q_{12} und Q_{30} als Enthalpiedifferenzen ausdrücken lassen, erfolgt die Berechnung am einfachsten an Hand des MOLLIER-Diagramms. Läuft der dritte Arbeitstakt nicht bei konstanter Entropie, sondern bei konstanter Enthalpie ab, so kann man genähert

$$H_3 = H_2 \tag{8}$$

setzen. Damit folgt für die aufzuwendende mechanische Energie

$$-W = H_1 - H_0, \tag{9}$$

für die abgeführte Wärmeenergie

$$Q_{30} = H_0 - H_2. \tag{10}$$

Im vorliegenden Fall ist bei 1 kg Umlaufmittel

$$-W = (1910 - 1720)\,\mathrm{kJ} = 190\,\mathrm{kJ},$$

$$Q_{30} = (1720 - 490)\,\mathrm{kJ} = 1230\,\mathrm{kJ}.$$

Das Verhältnis zwischen der abgeführten thermischen Energie und der aufzuwendenden Exergie beträgt

$$\zeta = \frac{Q_{30}}{-W} = \frac{1230}{190} = 6{,}47.$$

Soll die Kühlleistung $\dot{Q} = 2{,}5$ kW erbracht werden, so ist dafür die Antriebsleistung

$$P = \frac{\dot{Q}}{\zeta} = \frac{2{,}5}{6{,}47}\,\mathrm{kW} = 386\,\mathrm{W}$$

aufzuwenden.
Den Umlaufstrom erhält man gemäß

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{Q} \cdot 1\,\mathrm{kg} = \frac{2{,}5}{1230}\, 3600\,\mathrm{kg\,h^{-1}} = 7{,}32\,\mathrm{kg\,h^{-1}}.$$

2.2.11. Destillationskolonne mit Wärmepumpe

Zur Abscheidung hochsiedender Beimischungen aus Dichlordifluormethan CCl_2F_2 wird dieses in einer Destillationskolonne über den Siedepunkt erwärmt. Dabei verbleiben die Beimengungen überwiegend im Sumpf der Kolonne, während das Hauptprodukt in den Kopf der Kolonne aufsteigt. Nach Abkühlung wird ein Teil davon zur weiteren Verarbeitung entnommen. Der übrige Teil fließt zusammen mit dem Rohprodukt wieder der Kolonne zu.
Um die Energie bei der Verdampfung und bei der Kühlung zu koppeln, wird die Destillationskolonne als Wärmepumpe betrieben. Das in der Kolonne auf 34 °C erwärmte Produkt strömt mit einem Druck von 400 kPa dem Kühler zu und wird hier verflüssigt. Die vom Umlaufmittel dabei abgegebene thermische Energie kann der Heizung des Sumpfes zugeführt werden. Nach der vollständigen Verflüssigung erfolgt durch Entspannung auf 240 kPa bei konstanter Enthalpie Abkühlung auf −60 °C, wobei das Produkt teilweise wieder verdampft. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wird die Verdampfung bis auf einen Anteil von 4% fortgesetzt, der zur weiteren Verarbeitung abgeführt wird. Der verbleibende Hauptanteil wird zusammen mit dem zufließenden Rohprodukt wieder der Destillierkolonne zugeführt.
Berechnen Sie die bei der Abkühlung und Verflüssigung je Kilogramm Umlaufmittel abgegebene Wärmeenergie. Wie groß ist die Antriebsenergie? Welche Leistungsziffer hat die Wärmepumpe?

Lösung:

Der Prozeß ist nicht geschlossen (vgl. Bild 2.2.11). Wir gehen vom Zustand *0* auf der Grenzkurve $x = 1$ aus. Im vorliegenden Fall entspricht das dem auf −60 °C abgekühlten Produkt bei 24 kPa.

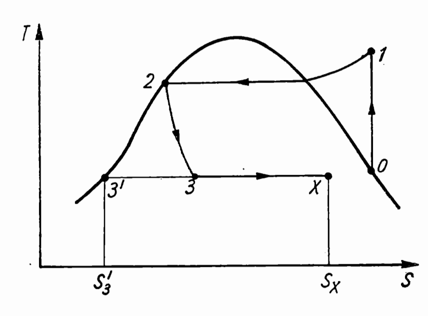


Bild 2.2.11. T,S-Diagramm eines nichtgeschlossenen Wärmepumpenprozesses

Gegenüber dem Linksprozeß nach 2.2.10. bleibt die vom Umlaufmittel an die Umgebung abgegebene Wärmeenergie unverändert:

$$-Q_{12} = H_1 - H_2. \tag{1}$$

Dagegen ändert sich die aufzuwendende mechanische Energie. Wird dem Prozeß des vierten Taktes *3*—*0* die Flüssigkeit Δm entzogen, so ist das gleichbedeutend mit dem Abbruch des Prozesses im Punkt X. Wir berechnen die zugeordnete Entropie S_X.
Es bezeichne S_3' die Entropie des Punktes, in dem die Isotherme T_0 die Grenzkurve $x = 0$ schneidet (vgl. Bild 2.2.11). Da sich die Entropie vom Zustand vollständiger Verflüssigung bei S_3' bis zum Zustand vollständiger Verdampfung bei S_0 proportional dem Dampfanteil ändert, ergibt sich

$$S_X = S_0 - \frac{\Delta m}{m} (S_0 - S_3'). \tag{2}$$

Hierin kann man

$$\frac{\Delta m}{m} = 1 - x \tag{3}$$

einsetzen, worin x den Dampfanteil im Punkt X kennzeichnet. Die mechanische Arbeit ändert sich auf Grund des Abbrechens des Prozesses im Punkte X um

$$W = p_0 \int_{V_X}^{V_0} \mathrm{d}V = p_0(V_0 - V_X) = (1 - x)\, p_0(V_0 - V_3'). \tag{4}$$

Wir erhalten daher anstelle (2.2.10./9)

$$-W = H_1 - H_0 + (1 - x)\, p_0(V_0 - V_3'). \tag{5}$$

Daraus ergibt sich die Leistungsziffer

$$\zeta = \frac{Q_{12}}{W} = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_0 + (1 - x)\; p_0(V_0 - V_3')}. \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall entnehmen wir dem MOLLIER-Diagramm bei 24 kPa und $-60\,°\mathrm{C}$ auf der Grenzkurve $x = 1$: $S_0 = 1{,}622\ \mathrm{kJ\,K^{-1}}$, $H_0 = 625\ \mathrm{kJ}$; bei $34\,°\mathrm{C}$, $S_0 = S_1$: $p_1 = 400\ \mathrm{kPa}$, $H_1 = 675{,}5\ \mathrm{kJ}$; auf der Grenzkurve $x = 0$, $p_1 = p_2$: $H_2 = 507{,}5\ \mathrm{kJ}$ bei $8{,}5\,°\mathrm{C}$. Ferner entnehmen wir für 24 kPa: $H_3' = 448\ \mathrm{kJ}$. Die spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes bei $-60\,°\mathrm{C}$ sind durch

$$\frac{V'}{m'} = 635 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}, \qquad \frac{V''}{m''} = 0{,}65\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}$$

gegeben. Damit folgt aus (5)

$$-W = [675{,}5 - 625 + 0{,}04 \cdot 22 \cdot (0{,}65 - 0{,}0006)]\ \mathrm{kJ} = 51{,}1\ \mathrm{kJ}.$$

Gegenüber dem geschlossenen Prozeß mit 50,5 kJ je Kilogramm Umlaufmittel erhöht sich im vorliegenden Fall die aufzuwendende mechanische Energie nur um 0,6 kJ.
Für die genutzte Wärmeenergie erhalten wir aus (1)

$$-Q_{12} = (675{,}5 - 507{,}5)\ \mathrm{kJ} = 168\ \mathrm{kJ}.$$

Das ergibt die Leistungsziffer

$$\zeta = \frac{168}{51{,}1} = 3{,}3.$$



Aufgaben

A 2.2.1. Entwickeln Sie ein Verfahren zur Bestimmung der VAN-DER-WAALSschen Größen a und b sowie der individuellen Gaskonstanten R aus den Daten beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand.

A 2.2.2. Wie verändert sich der Siedepunkt des Chlors bei einer Druckzunahme von 100 kPa auf 110 kPa? Chlor ist als ideales Gas zu behandeln, das Volumen der Flüssigkeit zu vernachlässigen. ($Q = 260\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}}$, $T_S = 238{,}2\ \mathrm{K}$, $M_r = 70{,}9$)

A 2.2.3. Bestimmen Sie den Schmelzpunkt des Eises bei 200 kPa Druck. Für die Dichte des Eises ist $\varrho = 0{,}9\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$ zu setzen, für die Schmelzwärme $335\ \mathrm{kJ\,kg^{-1}}$.

A 2.2.4. Bestimmen Sie die Verdampfungswärme des Wassers bei $50\,°\mathrm{C}$.

A 2.2.5. Wie groß ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung bei 50 °C?

A 2.2.6. Berechnen Sie die molare Wärmekapazität des Wasserdampfes, wenn die Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampf im Gleichgewicht ist. Wie groß ist die molare Wärmekapazität bei 100 °C? Das Volumen der Flüssigkeit ist bei der Rechnung zu vernachlässigen, das Gas als ideal zu behandeln.

A 2.2.7. Berechnen Sie die Volumenänderung bei der Erwärmung eines Gemisches aus Wasser und Wasserdampf, das sich ständig im Gleichgewichtszustand befindet. Die Temperatur werde von 100 °C auf 105 °C erhöht. Bei der Rechnung ist das Volumen der Flüssigkeit zu vernachlässigen, das Gas als ideal zu behandeln. Die Verdampfungswärme beträgt 2,256 MJ kg^{-1}.

A 2.2.8. Berechnen Sie die Siedetemperatur des Wassers bei einem Luftdruck von 100, 101, 102, 103 kPa (bei 101,3 kPa Siedepunkt 100 °C).

A 2.2.9. Stickstoff werde nach dem Gegenstromverfahren verflüssigt. Die Ausgangstemperatur betrage −20 °C, der Ausgangsdruck 15 MPa. Als Endtemperatur ist die Verflüssigungstemperatur des Stickstoffs −196 °C bei Normaldruck (genähert 100 kPa) zu setzen. ($C_p = 3{,}5R$, $a = 136$ kPa m^6 $kmol^{-2}$, $b = 0{,}039$ m^3 $\times$ $kmol^{-1}$, Siedewärme 199 kJ kg^{-1}.) Wie groß ist der Anteil des verflüssigten Stickstoffs?

A 2.2.10. Ein Dampfspeicher enthält Wasser der Temperatur 250 °C und gesättigten Wasserdampf unter dem Druck 3,98 MPa. Zur Arbeitsverrichtung wird Dampf entnommen und nach seiner Kondensation wieder in den Speicher zurückgeleitet. Im Speicher sinken durch diesen Prozeß die Temperatur auf 150 °C, der Druck auf 476 kPa. Berechnen Sie den Anteil des Wassers im Speicher, der dabei als Dampf neu gebildet wird. Die Verdampfungswärme bei 150 °C beträgt 2,11 MJ kg^{-1}.

A 2.2.11. Gesättigter Wasserdampf wird von 200 °C auf 150 °C abgekühlt, wobei der Sättigungsdruck von 1,555 MPa auf 476 kPa fällt. Berechnen Sie, wie groß der Anteil des Wasserdampfes ist, der dabei kondensiert.

A 2.2.12. Gesättigter Wasserdampf von 3,98 MPa wird in die freie Atmosphäre abgelassen. Berechnen Sie den Kondensationsanteil, wenn die Außentemperatur 0 °C beträgt. Welcher Unterschied ergibt sich, wenn für die Berechnung der Entropieänderung einmal das ideale Gas zugrunde gelegt wird, das andere Mal die Entropiewerte nach Tabelle 2.2.1 verwendet werden?

A 2.2.13. Ein Dampfspeicher steht unter dem Druck 8,59 MPa. Nach Dampfentnahme wird die Temperatur 150 °C gemessen. Berechnen Sie den Anteil des neu gebildeten Dampfes.

A 2.2.14. Luft der Temperatur 40 °C enthält gesättigten Wasserdampf mit dem Partialdruck 7,37 kPa. Durch eine Aufwärtsströmung dehnt sich die Luft in einem isentropen Prozeß aus und kühlt sich dabei auf 10 °C ab. Der Partialdruck des Wasserdampfes sinkt dabei auf 1,23 kPa. Berechnen Sie den Anteil des Wasserdampfes, der als Nebel kondensiert. Für die Verdampfungswärme des Wassers sind 2,48 MJ kg^{-1} zu setzen. ($C_V = 3R$)

A 2.2.15. Geben Sie nach Tabelle 2.2.1 die spezifische Verdampfungsenergie des Wassers bei 2 MPa Druck an. Zerlegen Sie diese in den inneren Anteil (Änderung der inneren Energie U durch die Änderung des Aggregatzustandes) und den äußeren Anteil (Verdrängungsarbeit durch Änderung des Aggregatzustandes).

A 2.2.16. Ein Dampfspeicher mit dem Fassungsvermögen 8 m^3 enthalte gesättigten Wasserdampf von 3 MPa. Durch Wärmeverlust sinkt der Dampfanteil von 100% auf 50%. Wie ändert sich dabei der Druck, und wie groß ist der Energieverlust?

A 2.2.17. Einem Behälter mit 20 kg siedendem Wasser von 250 °C werden 15 MJ thermische Energie zugeführt. Welcher Anteil des Wassers wandelt sich dabei in Dampf um?

A 2.2.18. Durch Zuführung thermischer Energie wird das Volumen von 10 kg Naßdampf mit einem Dampfgehalt von 20%, der unter einem Druck von 1,5 MPa steht, auf

das Dreifache vergrößert. Wie ändert sich dabei der Dampfgehalt, welche Energie ist zuzuführen, und welche mechanische Arbeit verrichtet das System?

A 2.2.19. 10 kg Wasserdampf unter einem Druck von 1,5 MPa mit 50% Dampfgehalt werden isotherm in Trockendampf umgewandelt und auf 0,1 MPa entspannt. Welche thermische Energie ist dazu aufzuwenden? Wie groß ist die technische Arbeit?

A 2.2.20. Naßdampf mit 60% Dampfgehalt wird isentrop von 200 kPa auf 100 kPa entspannt. Wie ändern sich dabei der Dampfgehalt und die Temperatur?

A 2.2.21. Überhitzter Wasserdampf von 300 °C und 1,0 MPa wird isentrop auf 10 kPa entspannt. Bestimmen Sie die Zusammensetzung des Dampfes und seine Temperatur.

A 2.2.22. Im **Clausius-Rankine-Heißdampfprozeß** wird überhitzter Wasserdampf von 3 MPa und 350 °C (Zustand *0*) isentrop auf 10 kPa entspannt (*1*) und kondensiert danach in einem isobar-isothermen Prozeß vollständig (*2*). Die Flüssigkeit wird anschließend isentrop bis zum Maximaldruck 3 MPa komprimiert (*3*) und danach isobar erwärmt bis zur vollständigen Verdampfung und darüber hinaus, bis der Ausgangszustand wieder erreicht ist. Berechnen Sie den Wirkungsgrad und die nutzbare mechanische Energie je Kilogramm.

A 2.2.23. Vergleichen Sie das Ergebnis der vorangegangenen Aufgabe mit dem Ergebnis, das man erhält, wenn anstelle überhitzten Wasserdampfes trocken gesättigter Dampf verwendet wird.

A 2.2.24. Schätzen Sie die technische Arbeit bei der Komprimierung von 1 kg Wasser von 1 kPa auf 10 MPa ab, wobei vorausgesetzt werden kann, daß das Volumen konstant bleibt. Vergleichen Sie den errechneten Wert mit der Verdampfungsenthalpie.

A 2.2.25. Bei 13 °C Umgebungstemperatur wird ein Kühlraum auf −10 °C gehalten. Als Umlaufmittel werde Methylchlorid CH_3Cl verwendet. Aus dem MOLLIER-Diagramm entnimmt man, bezogen auf 1 kg, für −10 °C auf der Grenzkurve $x = 1$, $S = 2{,}52$ kJ K^{-1}, $H = 900$ kJ, auf der Grenzkurve $x = 0$ für 13 °C $H = 520$ kJ bei 400 kPa. Diesem Druck entspricht im Gebiet des überhitzten Dampfes für $S = 2{,}52$ kJ K^{-1} die Entropie $H = 935$ kJ. Berechnen Sie die abgegebene Energie je Kilogramm Umlaufmittel. Welche Energie ist bei diesem Prozeß für den Antrieb aufzuwenden?

A 2.2.26. Wie groß ist der Leistungsverlust durch Abgabe von Wärme an die Umgebung, wenn bei 13 °C Umgebungstemperatur ein Kühlraum mit Methylchlorid als Umlaufmittel auf −10 °C gehalten wird und dem Kühlraum in einem mit der Kühlung gekoppelten Prozeß eine Leistung von 10 kW entnommen wird?

A 2.2.27. Methylchlorid wird isentrop von 130 kPa bei −20 °C ($S = 2{,}565$ kJ K^{-1}, $H = 894{,}5$ kJ) auf 360 kPa komprimiert, wobei die Temperatur auf 50 °C steigt ($H = 945$ kJ). Bei der isobaren Abkühlung bis zur Verflüssigung sinkt die Temperatur auf 10 °C. Aus dem MOLLIER-Diagramm entnimmt man $H = 516$ kJ. Nach der vollständigen Verflüssigung erfolgt isenthalpische Entspannung auf 130 kPa mit anschließender isobarer Wärmezufuhr bis zur vollständigen Verdampfung. Berechnen Sie die Antriebsenergie je Kilogramm Umlaufmittel, die aus dem Kühlraum aufgenommene Wärme, die von der Wärmepumpe abgegebene Wärme sowie deren Leistungsziffer.

A 2.2.28. Methylchlorid hat im flüssigen Zustand bei −20 °C das spezifische Volumen 1,05 dm^3 kg^{-1}, im Dampfzustand 0,125 m^3 kg^{-1}. Berechnen Sie auf Grund dieser Daten zur vorangegangenen Aufgabe die Antriebsenergie je Kilogramm Umlaufmittel, wenn 10% der Substanz verflüssigt bleiben und dem Prozeß entzogen werden.

A 2.2.29. Bei 8,5 °C und 400 kPa hat flüssiges Dichlordifluormethan die spezifische Enthalpie 507,5 kJ kg^{-1}. Es werde in einem isenthalpischen Prozeß auf 24 kPa entspannt, wobei die Temperatur auf −60 °C fällt. Flüssiges Dichlordifluor-

methan hat für diese Daten die Enthalpie 448 kJ, gasförmiges 625 kJ. Wie groß ist der Dampfanteil des isenthalpisch entspannten Mediums?

A 2.2.30. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe die Kühlenergie, wenn 80% des Gemisches isobar verdampft werden.

2.3. Das Phasengleichgewicht in Systemen aus verschiedenartigen Mikroteilchen — Massenwirkungsgesetz und chemisches Gleichgewicht

E Einführung

Freie Enthalpie und chemisches Potential für ein Gasgemisch

Die Gleichgewichtsbedingung nach (2.2./4) für ein isotherm-isobares System

$$\boxed{\delta G = 0 \quad \text{für} \quad \delta p = 0, \quad \delta T = 0} \tag{1}$$

gilt auch, wenn sich dieses aus verschiedenartigen Mikroteilchen zusammensetzt. Seine freie Enthalpie G ergibt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten

$$G = \sum_i G_i . \tag{2}$$

Das gleiche gilt für die übrigen Zustandsfunktionen U, F, H, S. Jede Komponente ist dabei so zu behandeln, als würde sie mit ihrem Partialdruck p_i das gesamte Volumen V des Gemisches allein ausfüllen.
Bezeichnet N_i die Anzahl der Mikroteilchen der i-ten Komponente und gibt

$$N = \sum_i N_i \tag{3}$$

die Gesamtanzahl der Teilchen an, so definiert man

$$c_i = \frac{N_i}{N} \quad \left(\text{mit} \quad \sum_i c_i = 1\right) \tag{4}$$

als **relative Konzentration der *i*-ten Komponente**. Die relative Konzentration ist mit dem Partialdruck p_i gemäß

$$p_i = c_i p \tag{5}$$

verknüpft, wobei

$$p = \sum_i p_i \tag{6}$$

den meßbaren Druck des Gasgemisches kennzeichnet.
Für die Untersuchung der Gleichgewichtsbedingung sind die chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten von Interesse.
Nach GIBBS definiert man das chemische Potential einer Komponente (vgl. 2.2./8)

$$\boxed{\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j}} . \tag{7}$$

j durchläuft darin alle Komponenten außer der i-ten; es gilt also $i \neq j$. Daraus ergibt sich für jede einzelne Komponente

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,S,N_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T,N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p,S,N_j} \tag{7a}$$

sowie

$$\boxed{\mu_i = \frac{G_i}{N_i}}. \tag{8}$$

Die freie Enthalpie $G = G(p, T, N_i)$ ist eine extensive Größe, die vom Druck p, der Temperatur T und der Zusammensetzung des Gemisches abhängt. Werden alle Stoffe des Gemisches um den gleichen Faktor λ vergrößert, während p und T konstant bleiben, so ergibt sich

$$\lambda G(p, T, N_i) = G(p, T, \lambda N_i). \tag{9}$$

Durch Differentiation nach λ ergibt sich

$$G(p, T, N_i) = \sum_i \frac{\partial G}{\partial(\lambda N_i)} \frac{\mathrm{d}(\lambda N_i)}{\mathrm{d}\lambda}.$$

An der Stelle $\lambda = 1$ folgt mittels (7)

$$\boxed{G(p, T, N_i) = \sum_i \mu_i N_i}. \tag{10}$$

(10) heißt **Gibbs-Duhem-Beziehung**.

Chemisches Potential in einem Gemisch idealer Gase

Für ein Gemisch idealer Gase folgt auf Grund (1.1./5) und (1.1.7./14) bis auf additive Konstanten, wenn das i-te Gas mit n_i kmol im Gemisch vertreten ist,

$$\left.\begin{aligned} U_i &= n_i C_{Vi} T, \\ S_i &= n_i (C_{pi} \ln T - R \ln p_i). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Unter Berücksichtigung von (5) erhält man, $N_i = n_i N_{\mathrm{A}}$ beachtet,

$$G_i = U_i - TS_i + p_i V = \frac{kT}{R} N_i (C_{Vi} - C_{pi} \ln T + R + R \ln p_i). \tag{12}$$

Nach (2) folgt daraus in Verbindung mit (4) für die freie Enthalpie G des Gemisches

$$G = \frac{kT}{R} \sum_i N_i \left(C_{Vi} - C_{pi} \ln T + R + R \ln N_i p - R \ln \sum_j N_j\right). \tag{13}$$

Bei der Ableitung hat man zu beachten, daß die partielle Änderung einer der Variablen N_i auch die Gesamtanzahl N der Teilchen ändert. Es folgt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j} = \frac{kT}{R} (C_{Vi} - C_{pi} \ln T + R + R \ln c_i p) = \frac{G_i}{N_i}. \tag{14}$$

Beispiel 2.3.1. **Chemisches Potential**

Bei $T = 300$ K, $p = 100$ kPa erhält man für atomaren Wasserstoff in der relativen Konzentration $c_i = 10^{-4}$

$\mu_H = 300 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}(1{,}5 - 2{,}5 \cdot 5{,}70 + 1 + 2{,}30)$ J $= -3{,}9 \cdot 10^{-20}$ J (je Teilchen);

für molekularen Wasserstoff in der Konzentration $1 - 10^{-4}$

$\mu_{H_2} = 300 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}(2{,}5 - 3{,}5 \cdot 5{,}70 + 1 + 11{,}50)$ J $= -2{,}05 \cdot 10^{-20}$ J (je Teilchen).

Chemisches Gleichgewicht

Eine chemische Reaktion verläuft stets in zwei Richtungen

$$\nu_1 A_1 + \cdots + \nu_m A_m \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \cdots + \nu_k' A_k'. \qquad (15)$$

Aus den Stoffen $A_1, \ldots, A_m$ werden die Stoffe $A_1', \ldots, A_k'$ gebildet. Diese reagieren ebenfalls miteinander, wodurch wieder die Ausgangssubstanzen $A_1, \ldots, A_m$ erzeugt werden.

Die Hin- und Rückreaktionen führen nach gewisser Zeit zur Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtszustandes, bei dem die Menge jedes an der Reaktion beteiligten Stoffes unverändert bleibt. Dieser Zustand heißt **chemisches Gleichgewicht.**

Im folgenden werden chemische Reaktionen zwischen idealen Gasen betrachtet.

Als zweckmäßig erweist es sich, die chemische Reaktion in der Form

$$\sum_{i=1}^{m+k} \nu_i A_i = 0 \qquad (16)$$

darzustellen. Die Größen ν_i heißen Stöchiometriezahlen bzw. stöchiometrische Koeffizienten. Sie sind so definiert, daß das, was gegenüber dem Anfangszustand abnimmt oder verschwindet, negativ, was zunimmt oder neu gebildet wird, positiv ist.

Beispiel 2.3.2. **Dissoziation des Wasserstoffs**

Die Reaktion

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

wird in der Form

$$-1 H_2 + 2H = 0$$

geschrieben. Es ist also $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$.

Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung (10) erhält man für den Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial G}{\partial N_2} \delta N_2 + \cdots = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_i \mu_i \, \delta N_i = 0 \qquad (17)$$

nebst

$$\delta T = 0, \qquad \delta p = 0. \qquad (17a)$$

δN_i kennzeichnet die Änderung des Stoffes A_i bei der Reaktion (16). Wie aus (17) hervorgeht, sind die Größen δN_i miteinander verknüpft und durch Festlegung bereits einer der Größen δN_i sämtlich bestimmt. Die Proportionalität der Änderung δN_i mit der Stöchiometriezahl ν_i nach (15) bzw. (16) bedingt

$$\frac{\delta N_i}{\nu_i} = \text{const} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\delta N_1}{\nu_1} = \frac{\delta N_2}{\nu_2} = \cdots. \tag{18}$$

Drückt man sämtliche δN_i z. B. durch δN_1 aus, so ergibt sich aus der GIBBS-DUHEM-Beziehung (10) als Bedingung des chemischen Gleichgewichts

$$\frac{\delta N_1}{\nu_i} \sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0}. \tag{19}$$

Beispiel 2.3.3. **Untersuchungen über das chemische Gleichgewicht**

Im Falle der Reaktion $H_2 \rightleftarrows 2H$ folgt nach den Beispielen 2.3.2 und 2.3.1

$$\sum_i \nu_i \mu_i = -1 \cdot (-2{,}05 \cdot 10^{-20})\,\mathrm{J} + 2(-3{,}9 \cdot 10^{-20})\,\mathrm{J} = -5{,}75 \cdot 10^{-20}\,\mathrm{J} \neq 0.$$

In den vorgegebenen Konzentrationen besteht bei der vorliegenden Temperatur kein chemisches Gleichgewicht.

Massenwirkungsgesetz für ein Gemisch idealer Gase

Für chemische Reaktionen zwischen idealen Gasen kann das chemische Potential nach (8) durch die freie Enthalpie G_i und diese durch die freie Energie ausgedrückt werden. Ferner kann man $N_i = \nu_i N_A$ berücksichtigen. Damit folgt

$$N_A \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i (F_i + p_i V) = 0. \tag{20}$$

Drückt man die freie Energie gemäß (1.3./32) durch die Zustandssumme aus, so folgt, wenn man $p_i V = N_i kT$ beachtet,

$$\sum_i \nu_i \left(1 - \frac{\ln Z_i}{N_i}\right) = 0. \tag{21}$$

Aus der Zustandssumme wird der translatorische Anteil nach (1.3.5./7) abgespaltet:

$$Z = Z_{\mathrm{Tr}} Z' = \frac{e^N V^N}{h^{3N} N^N} \sqrt{2\pi m kT}^{3N} Z'. \tag{22}$$

Durch Einsetzen in (21) ergibt sich, wenn man im Zähler der Zustandssumme mit $N_i kT$, im Nenner mit $p_i V$ multipliziert,

$$\sum_i -\nu_i \left(\ln \frac{\sqrt{2\pi m_i kT}^3\, kT}{h^3 p_i} + \frac{\ln Z_i'}{N_i}\right) = 0 \tag{23}$$

bzw.

$$\sum_i \ln p_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left(\ln \frac{kT}{h^3} \sqrt{2\pi m_i kT}^3 + \frac{\ln Z_i'}{N_i}\right). \tag{24}$$

Bezogen auf das Volumen $V = 1\ \mathrm{m}^3$ und auf ein Teilchen, gibt

$$Z_{\mathrm{Tr}}^{(1)} = \frac{\sqrt{2\pi kmT}^3}{h^3} \tag{25}$$

die Zustandssumme für die translatorische Bewegung an.
Daraus folgt für die translatorischen Bewegungen (vgl. 1.3.5., insbes. 1.3.5./7)

$$\ln Z_{\mathrm{Tr}} = N\left(\ln\frac{\mathrm{e}}{N} + \ln Z_{\mathrm{Tr}}^{(1)}\right). \tag{25a}$$

Für die Rotationen und die Oszillationen besteht zwischen den Zustandssummen $Z'^{(1)}$ für ein Teilchen und Z' für N Teilchen allgemein die Beziehung

$$\frac{\ln Z'}{N} = \ln Z'^{(1)}. \tag{26}$$

Man kann daher anstelle (24)

$$\boxed{\prod_i p_i^{\nu_i} = \prod_i (kTZ_i^{(1)})^{\nu_i} = K_p(T)} \tag{27}$$

schreiben. (27) heißt **Massenwirkungsgesetz,** $K_p(T)$ **Gleichgewichtskonstante.** Führt man anstelle des Partialdruckes die relative Konzentration ein, so ergibt sich

$$\boxed{\prod_i c_i^{\nu_i} = K = K_p p^{-\sum_i \nu_i}}. \tag{28}$$



Probleme

2.3.1. Chemisches Gleichgewicht der Dissoziation des Wasserstoffs

Berechnen Sie die Massenwirkungskonstante $K_p(T)$ der Reaktion

$$H_2 \rightleftarrows 2H.$$

Wie groß ist der Partialdruck des atomaren Wasserstoffs bei $T = 5000$ K, wenn der Gesamtdruck $p = 1$ MPa beträgt? Die Dissoziationsenergie ist gleich $\varepsilon_{\mathrm{D}} = 4{,}47$ eV, $T_{\mathrm{R}} = 85$ K, $T_0 = 6300$ K.

Lösung:

Nach dem Massenwirkungsgesetz (2.3./27) wird das Gleichgewicht der Reaktion durch die Beziehung

$$\frac{p_{\mathrm{H}}^2}{p_{\mathrm{H}_2}} = K_p(T) = kT\,\frac{Z_{\mathrm{H}}^{(1)^2}}{Z_{\mathrm{H}_2}^{(1)}} \tag{1}$$

bestimmt.

Aus (1.3./7), (1.4./13), (1.4./14) und (1.4./17) folgt als Zustandssumme eines Wasserstoffmoleküls

$$Z_{\mathrm{H}_2}^{(1)} = \frac{1}{h^3} \sqrt{2\pi m_{\mathrm{H}_2} kT}^3 \frac{T}{2T_{\mathrm{R}}} \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}} \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{H}_2}}{kT}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}. \tag{2}$$

Das Wasserstoffatom besitzt keine Rotations- und keine Oszillationsfreiheitsgrade. Bindungsenergien treten nicht auf. Daher ist

$$Z_{\mathrm{H}}^{(1)} = \frac{1}{h^3} \sqrt{2\pi m_{\mathrm{H}} kT}^3. \tag{3}$$

Wir setzen (2) und (3) in (1) ein und berücksichtigen

$$m_{\mathrm{H}_2} = 2m_{\mathrm{H}} = 2 \frac{A_{\mathrm{H}}}{N_{\mathrm{A}}},$$

worin A_{H} die relative Atommasse des Wasserstoffs angibt. Es folgt

$$K_p(T) = \frac{2\sqrt{k^5}\sqrt{A_{\mathrm{H}}T}^3}{h^3 \sqrt{N_{\mathrm{A}}}^3} T_{\mathrm{R}} \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}\right) \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \tag{4}$$

Darin kennzeichnet

$$\varepsilon_{\mathrm{D}} = -\left(\varepsilon_{\mathrm{H}_2} + \frac{\hbar\omega_0}{2}\right) \tag{5}$$

die **Dissoziationsenergie** (vgl. Tabelle 2.3.1).
Logarithmieren ergibt

$$\ln K_p(T) = \ln \frac{2\sqrt{\pi^3}\sqrt{k^5}}{h^3 \sqrt{N_{\mathrm{A}}}^3} + \ln \sqrt{A_{\mathrm{H}}}^3 T_{\mathrm{R}} \left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}\right) + \frac{3}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_{\mathrm{D}}}{kT}, \tag{6}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$\ln K_p(T) = 7{,}52 + 4{,}11 + 12{,}78 - \frac{4{,}47 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-32} \cdot 5000} = 14{,}04.$$

Hieraus folgt mit $p_{\mathrm{H}} + p_{\mathrm{H}_2} = 10^6$ Pa

$$\frac{p_{\mathrm{H}}^2}{p_{\mathrm{H}_2}} = \mathrm{e}^{14{,}04}\ \mathrm{Pa} = 10^{6{,}10}\ \mathrm{Pa}.$$

Durch Auflösung der sich ergebenden quadratischen Gleichung erhalten wir

$$p_{\mathrm{H}} = 0{,}66\ \mathrm{MPa}, \qquad p_{\mathrm{H}_2} = 0{,}34\ \mathrm{MPa}.$$

Das Gas besteht zu fast zwei Dritteln aus atomarem Wasserstoff, d. h., fast die Hälfte der Moleküle ist zerfallen.

2.3.2. Chemische Konstanten

Nach (2.3./11) kann für ein ideales Gas die Entropie in der Form

$$S = -R \ln p + C_p \ln T + S_0 \tag{1}$$

dargestellt werden. Die additive Konstante S_0 bezeichnet darin den temperatur- und druckunabhängigen Teil der Entropie. S_0 ist durch das NERNST-PLANCKsche Theorem (vgl. 1.4.) eindeutig festgelegt.

Die Größe

$$\boxed{\zeta = \frac{S_0 - C_p}{R}} \qquad (2)$$

heißt chemische Konstante. Ferner definiert man die Konstante

$$j = \zeta \lg e = 0{,}4343\zeta. \qquad (3)$$

Leiten Sie die Bedeutung der chemischen Konstanten für das Massenwirkungsgesetz ab und stellen Sie das Massenwirkungsgesetz mit den chemischen Konstanten der beteiligten Komponenten auf. Berechnen Sie die chemischen Konstanten des atomaren und des molekularen Wasserstoffs sowie des Chlorwasserstoffs. Für die zweiatomigen Moleküle sind die chemischen Konstanten einmal zu berechnen, wenn die Oszillationen nicht angeregt sind, das andere Mal, wenn sie voll eingeschwungen sind.

Lösung:

Wir setzen voraus, daß die spezifische Wärmekapazität von der Temperatur unabhängig ist. Für die innere Energie der i-ten Komponente erhalten wir dann je Kilomol

$$U_i = U_{0i} + C_{Vi}T. \qquad (4)$$

Das chemische Potential der i-ten Komponente ist gleich

$$\mu_i = \frac{U_i - TS_i + p_iV}{N_A} = \frac{U_{0i}}{N_A} + kT \ln p_i - \frac{C_{pi}}{N_A} T \ln T - kT. \qquad (5)$$

Aus der Bedingung (2.3./20) für das chemische Gleichgewicht folgt damit

$$\boxed{\sum_i \ln p_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{pi}}{R} \ln T + \zeta_i + \frac{-U_{0i}}{RT}\right) = \ln K_p(T)} \qquad (6)$$

bzw., wenn man auf Logarithmen zur Basis 10 umrechnet,

$$\sum_i \lg p_i^{\nu_i} = \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{pi}}{R} \lg T + j_i - 0{,}4343 \frac{U_{0i}}{RT}\right) = \lg K_p(T). \qquad (7)$$

Zur Bestimmung der chemischen Konstanten berechnen wir zunächst die Entropien. Für den Anteil der Translation folgt aus (1.3.5./8) nach (1.2./10b)

$$S_{\mathrm{Tr}} = R\left[\ln \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} T^{\frac{5}{2}}}{h^3 p} + \frac{5}{2}\right]. \qquad (8)$$

Bei der Berechnung des Anteils der Rotation ist zu berücksichtigen, daß das zweiatomige Molekül aus gleichen oder aus verschiedenen Atomen bestehen kann. Zwei gleiche Atome bewirken in der Zustandssumme (1.3.6./8) im Nenner den Faktor 2^N, der bei ungleichen Atomen entfällt. Dementsprechend erhält man (vgl. (1.3.6./13) nebst A 1.3.21.)

$$S_{\mathrm{Rot}} = R\left(\ln \frac{8\pi^2 IkT}{h^2\tau} + 1\right). \qquad (9)$$

τ ist im Falle gleicher Atome gleich zwei, im Falle ungleicher Atome gleich eins.
Für Temperaturen, bei denen die Oszillationen voll angeregt sind, ist nach (1.3.6./7) der Oszillationsbeitrag der Entropie durch

$$S_{\mathrm{Osz}} = R\left(1 + \ln \frac{kT}{\hbar\omega_0}\right) \qquad (10)$$

bestimmt.

Aus (8) ergibt sich für den Translationsbeitrag in der Entropiekonstanten

$$S_0 = \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3}. \tag{11}$$

Wegen $C_p = \frac{5}{2} R$ erhält man damit nach (1) und (2) für die chemische Konstante des einatomigen Gases

$$\zeta^{(1)} = \frac{S_0 - C_p}{R} = \ln \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{N_A^{\frac{3}{2}} h^3} + \frac{3}{2} \ln A_r, \tag{12}$$

wobei A_r die relative Atommasse angibt. Werden Zahlen eingesetzt, erhält man

$$\zeta^{(1)} = 5{,}57 + \frac{3}{2} \ln A_r. \tag{13}$$

Daraus ergibt sich weiter

$$j^{(1)} = 0{,}4343\zeta^{(1)} = 2{,}42 + \frac{3}{2} \lg A_r. \tag{14}$$

Speziell für atomaren Wasserstoff ist

$$\zeta_H = 5{,}58, \qquad j_H = 2{,}42.$$

Für das zweiatomige Gas folgt

$$S_0 = R \left(\ln \frac{2^{\frac{9}{2}} \pi^{\frac{7}{2}} m^{\frac{3}{2}} I k^{\frac{7}{2}}}{h^5} + \frac{7}{2} \right) + R \ln \frac{2\pi k}{\hbar \omega_0}. \tag{15}$$

Der erste Summand enthält Translationen und Rotationen, der zweite die Oszillation. Aus (15) ergibt sich

$$\zeta = \zeta(M_r) + \ln \frac{2^3 \pi^2 I k}{\tau h^2} + \zeta_{Osz} \tag{16}$$

mit

$$\zeta(M_r) = 5{,}57 + \frac{3}{2} \ln M_r, \tag{17}$$

$$\zeta_{Osz} = \ln \frac{k}{\hbar \omega_0}. \tag{18}$$

Wir setzen die Zahlen nach Tabelle 1.3.2 ein und erhalten aus (16)

$$\zeta_H = 5{,}57 + \frac{3}{2} \ln 2{,}0 + \ln \frac{2^3 \cdot \pi^2 \cdot 0{,}47 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}}{2 \cdot (6{,}626 \cdot 10^{-34})^2} = 1{,}46,$$

$$j_H = 0{,}63, \qquad \zeta_{HCl} = 8{,}22, \qquad j_{HCl} = 3{,}57,$$

wenn die Oszillationen nicht eingeschwungen sind.
Bei eingeschwungenen Oszillationen folgt in Verbindung mit (18)

$$\zeta_{H_2} = -7{,}27, \qquad j_{H_2} = -3{,}16, \qquad \zeta_{HCl} = -0{,}14, \qquad j_{HCl} = -0{,}05.$$

2.3.3. Van't-Hoffsche Gleichung

Leiten Sie die Verknüpfung zwischen der Reaktionsenergie und der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zwischen idealen Gasen ab. Wie groß ist danach die aufzuwendende Energie bei der Reaktion $H_2 \to 2H$, wenn die Temperatur $T = 298$ K herrscht? Wie verändert sich die Reaktionsenergie mit der Temperatur, im vorliegenden Fall bei Erhöhung der Temperatur auf 800 K? ($\varepsilon_D = 4{,}47$ eV, $T_0 = 6300$ K, $I_{H_2} = 0{,}47 \cdot 10^{-47}$ kg m^{-2})

Lösung:

Wir gehen von der Reaktionsgleichung

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots = 0 \tag{1}$$

aus. Es werde angenommen, zwischen den Teilchen finden δN Reaktionen statt. Die hierdurch bedingte Änderung der freien Enthalpie G beträgt, wenn man (2.3./7) berücksichtigt,

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i(T, p_{i0})\, \delta N_i. \tag{2}$$

p_{i0} bezeichnet den Partialdruck der i-ten Komponente im Anfangszustand.
Infolge der Reaktionen zwischen den Teilchen ändert sich die Konzentration der i-ten Komponente um

$$\delta N_i = \nu_i\, \delta N. \tag{3}$$

Hieraus folgt

$$\delta G = \delta N \sum_i \nu_i \mu_i(T, p_{i0}). \tag{4}$$

Das chemische Potential kann mittels (2.3./8) und (1.3./32) durch

$$\mu_i = \frac{G_i}{N_i} = \frac{F_i + p_i V}{N_i} = \frac{-kT \ln Z_i + p_i V}{N_i}$$

dargestellt werden. Für ideale Gase ist $p_i V = N_i kT$. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes können die Partialdrücke p_i durch die Anfangsdrücke p_{i0} ausgedrückt werden. Mittels (2.3./25) und (2.3./26) folgt damit

$$\delta G = kT\, \delta N \sum_i \nu_i (\ln p_{i0} - \ln kT Z_i^{(1)}) = kT\, \delta N \sum_i \nu_i \ln p_{i0} - kT\, \delta N \ln K_p(T). \tag{5}$$

Wir berücksichtigen die Verknüpfung zwischen S und H nach (1.2./11b) und erhalten

$$-T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta G}{T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial \delta G}{\partial T}\right)_p + \delta G = \delta H_p = kT^2\, \delta N \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_p. \tag{6}$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist δH identisch mit der zugeführten Energie δQ. Für $\delta N = N_A$ erhält man aus (6) die

$$\boxed{\text{VAN'T HOFFsche Gleichung } \Delta H_p = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_p}. \tag{7}$$

ΔH_p gibt die Zunahme des Energievorrates an. Die Reaktionsenergie Q_p, d. h. die an die Umgebung abgegebene Energie, ist gleich

$$Q_p = -\Delta H_p. \tag{8}$$

Q_p ist negativ bei endothermen, positiv bei exothermen Reaktionen.

Bei einer **endothermen Reaktion**, die unter Zuführung von Energie abläuft, gilt

$$\boxed{Q_{p\,\mathrm{endotherm}} < 0, \quad \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_{\mathrm{endotherm}} > 0}\,. \tag{7a}$$

Die Gleichgewichtskonstante wächst bei endothermen Prozessen mit zunehmender Temperatur. Damit ist im chemischen Gleichgewicht eine Vergrößerung der Reaktionsprodukte verbunden. In der vorliegenden Dissoziationsreaktion bedeutet eine Temperaturerhöhung die Vergrößerung des Anteils dissoziierter Teilchen.
Für **exotherme Prozesse**, bei denen nach außen Wärme abgeführt wird, gilt

$$\boxed{Q_{p\,\mathrm{exotherm}} > 0, \quad \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_{\mathrm{exotherm}} < 0}\,. \tag{7b}$$

Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt bei exothermen Prozessen, daß sich das Gleichgewicht zu einer größeren Konzentration der Ausgangsstoffe bei gleichzeitiger Abnahme der Reaktionsprodukte verschiebt.
Setzt man die Gleichgewichtskonstante gemäß (2.3.1./4) ein, so folgt für die Enthalpieänderung bei der Wasserstoffdissoziation, bezogen auf 1 kmol molekularen Wasserstoffs,

$$\Delta H_p = -Q_p = N_A \varepsilon_D + \frac{3}{2} RT - RT_0 \,\frac{\mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}}{1 - \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{T}}}\,. \tag{9}$$

Wegen

$$\varepsilon_D = 4{,}47 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J} = 7{,}1 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}$$
$$\gg \frac{3}{2}\,kT = 1{,}5 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 298\,\mathrm{J} = 6{,}2 \cdot 10^{-21}\,\mathrm{J}$$

ist die aufzuwendende Energie nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Bei $T = 298$ K erhält man aus (9)

$$Q_p = [-6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 4{,}47 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}$$
$$-8{,}314 \cdot 10^{3} \cdot (1{,}5 \cdot 298 - 6300 \cdot 10^{-9{,}18})]\,\mathrm{J\,kmol^{-1}}$$
$$= -434{,}2\,\mathrm{MJ\,kmol^{-1}}.$$

Für $T = 800$ K erhöht sich nach (9) die aufzuwendende Reaktionsenergie um

$$\Delta Q_p = -1{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{3} \cdot 502\,\mathrm{J\,kmol^{-1}} = 6{,}3\,\mathrm{MJ\,kmol^{-1}}.$$

Der dritte Summand in (9) kann vernachlässigt werden.

2.3.4. Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und Deuterium

In normalem Wasserstoff ist zu 99,986% das Atom $\mathrm{H} = {}^1_1\mathrm{H}$ mit der relativen Atommasse 1,0078, zu 0,014% das Atom $\mathrm{D} = {}^2_1\mathrm{D}$ mit der relativen Atommasse 2,0141 enthalten. Berechnen Sie den Anteil an H_2-, D_2-, HD-Molekülen im Gleichgewichtszustand. Wie ist das Verhältnis bei 20 °C? Den Untersuchungen sind die Daten nach der Tabelle zu 2.3.5. zugrunde zu legen.

Tabelle zu 2.3.5.

Stoff	H_2	D_2	HD
Dissoziationsenergie ε_0 in eV	4,4776	4,5557	4,5133
Kernabstand in 10^{-10} m	0,7414	0,7417	0,7413

Trägheitsmoment $I_{H_2} = 0{,}47 \cdot 10^{-47}$ kg m^2,

Kreisfrequenz der Oszillation $\omega_{H_2} = 8{,}32 \cdot 10^{-14}$ s^{-1},

$T_{H_2} = \frac{\hbar\omega_{H_2}}{k} = 6300$ K

Lösung:

Nach dem Massenwirkungsgesetz (2.3./27) gilt für das Verhältnis der Partialdrücke

$$\frac{p_{HD}^2}{p_{H_2}p_{D_2}} = K_p(T) = \frac{Z_{HD}^{(1)^2}}{Z_{H_2}^{(1)}Z_{D_2}^{(1)}}. \tag{1}$$

Wir fassen Translations- und Rotationsvorgänge zusammen. Ferner setzen wir voraus, daß die Temperatur so hoch ist, daß Quantenprozesse gegenüber den Effekten der klassischen Physik ohne Bedeutung sind. Wenn man die Gleichheit der Atome in den Molekülen H_2 und D_2, d. h. $\tau = \tau_{H_2} = \tau_{D_2} = 2$, beachtet, folgt aus (1.3.5./7), (1.4./13) und (1.4./14)

$$\frac{Z_{\text{Rot}}^{(1)}(\text{HD})^2\, Z_{\text{Trans}}^{(1)}(\text{HD})^2}{Z_{\text{Rot}}^{(1)}(H_2)\, Z_{\text{Trans}}^{(1)}(H_2)\, Z_{\text{Rot}}^{(1)}(D_2)\, Z_{\text{Trans}}^{(1)}(D_2)} = \frac{T_R(H_2)\, T_R(D_2)\, m_{HD}^3}{T_R(\text{HD})^2 \sqrt{m_{H_2}m_{D_2}}^3}. \tag{2}$$

Die charakteristisch Temperatur T_R der Rotationsvorgänge ist gemäß (1.4./14a) umgekehrt proportional dem Trägheitsmoment I. Für das Verhältnis der Trägheitsmomente ergibt sich bei nahezu gleichen Kernabständen

$$\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2}I_{D_2}} = \frac{4m_H m_D}{(m_H + m_D)^2}, \tag{3}$$

worin m_H und m_D die Atommassen von Wasserstoff und von Deuterium bezeichnen. Aus (2) folgt damit

$$\frac{Z_{\text{Rot}}^{(1)}(\text{HD})^2\, Z_{\text{Trans}}^{(1)}(\text{HD})^2}{Z_{\text{Rot}}^{(1)}(H_2)\, Z_{\text{Trans}}^{(1)}(H_2)\, Z_{\text{Rot}}^{(1)}(D_2)\, Z_{\text{Trans}}^{(1)}(D_2)} = 2\,\frac{m_H + m_D}{\sqrt{m_H m_D}} = 3\sqrt{2}. \tag{4}$$

Für die Oszillationsvorgänge und die Bindungszustände folgt aus (1.4./12) und (1.4./13)

$$\frac{Z_{\text{Osz}}^{(1)}(\text{HD})^2\, Z_G^{(1)}(\text{HD})^2}{Z_{\text{Osz}}^{(1)}(H_2)\, Z_G^{(1)}(H_2)\, Z_{\text{Osz}}^{(1)}(D_2)\, Z_G^{(1)}(D_2)} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{T_{H_2}}{T}}\right)\left(1 - e^{-\frac{T_{D_2}}{T}}\right) e^{-\frac{T_{HD}}{T}}\, e^{-\frac{2\varepsilon_{HD}}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{T_{HD}}{T}}\right)^2 e^{-\frac{T_{H_2}+T_{D_2}}{2T}}\, e^{-\frac{\varepsilon_{H_2}+\varepsilon_{D_2}}{kT}}}. \tag{5}$$

Die Beiträge aus den Nullpunktschwingungen können nach (1.4./17) mit den Beiträgen aus den Bindungsenergien zusammengefaßt und durch die Dissoziationsenergien ausgedrückt werden. Damit ergibt sich in (5) der Exponent

$$-\frac{2T_{HD} - T_{H_2} - T_{D_2}}{2T} - \frac{2\varepsilon_{HD} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}}{kT} = -\frac{\hbar}{2kT}(2\omega_{HD} - \omega_{H_2} - \omega_{D_2})$$

$$-\frac{2\varepsilon_{HD} - \varepsilon_{H_2} - \varepsilon_{D_2}}{kT} = \frac{2\varepsilon_D(\text{HD}) - \varepsilon_D(H_2) - \varepsilon_{HD}(D_2)}{kT}. \tag{6}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\frac{2\varepsilon_D(HD) - \varepsilon_D(H_2) - \varepsilon_D(D_2)}{kT} = \frac{-0{,}0077 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}\,K}{1{,}38 \cdot 10^{-23} T} = -\frac{89\,K}{T}. \tag{7}$$

Setzt man auf Grund der nahezu gleichen Kernabstände gleiche Auslenkungskräfte voraus, so folgt das Verhältnis der Oszillationsfrequenzen bzw. als Verhältnis der charakteristischen Temperaturen, wenn man $m_D = 2m_H$ setzt,

$$\omega_{H_2} : \omega_{D_2} : \omega_{HD} = T_{H_2} : T_{D_2} : T_{HD} = \sqrt{2} : 1 : \sqrt{\frac{3}{2}}. \tag{8}$$

Aus T_{H_2} und ω_{H_2} können daher alle übrigen Größen bestimmt werden. Wir setzen (4) und (5) unter Berücksichtigung von (7) und (8) in (1) ein und erhalten

$$\frac{p_{HD}^2}{p_{H_2} p_{D_2}} = K_p(T) = 3\sqrt{2}\, e^{-\frac{89K}{T}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{6300K}{T}}\right)\left(1 - e^{-\frac{4450K}{T}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{5460K}{T}}\right)^2}. \tag{9}$$

Im Falle sehr hoher Temperaturen $T \gg T_{H_2} = 6300$ K erhält man aus (9)

$$K_p(T) = 3\sqrt{2}\, \frac{T_{H_2} T_{D_2}}{T_{HD}^2} = 4. \tag{10}$$

Der entgegengesetzte Grenzfall niedriger Temperaturen $T \ll T_{D_2} = 4450$ K liefert einen Abfall der Massenwirkungskonstante nach dem Exponentialgesetz

$$K_p(293\,K) = 3\sqrt{2}\, e^{-\frac{89}{293}}. \tag{11}$$

Wir können die relative Konzentration der H_2-Moleküle $c_{H_2}^0 = 1$ setzen. Zur Bestimmung der relativen Konzentration im Gleichgewichtszustand bei der Temperatur $T = 293$ K folgt damit aus (11)

$$K_p(293\,K) = \frac{c_{HD}^2}{\left(1 - \frac{c_{HD}}{2}\right)\left(c_{D_2}^0 - \frac{c_{HD}}{2}\right)} = 3\sqrt{2}\, e^{-\frac{89}{293}} = 3{,}13. \tag{12}$$

Durch Auflösen der quadratischen Gleichung ergibt sich mit $c_{D_2}^0 = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$

$$c_{H_2} : c_{HD} : c_{D_2} = 1 : 2{,}8 \cdot 10^{-4} : 2{,}5 \cdot 10^{-8}.$$

Der weitaus größte Teil der Deuteriumatome ist an Wasserstoffatome gebunden.

2.3.5. Adsorptionsgleichgewicht bei der chemischen Katalyse

Ein Katalysator enthält je Quadratmeter Oberfläche $5 \cdot 10^{18}$ Adsorptionszentren. Die Grundenergie des adsorbierten Wasserstoffatoms betrage $\varepsilon_H = -1{,}60$ eV. Durch spektroskopische Untersuchungen wird festgestellt, daß das gebundene Elektron Schwingungen ausführt, parallel zur Adsorberoberfläche mit der Kreisfrequenz $\omega_\parallel = 1{,}64 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$, normal mit der Kreisfrequenz $\omega_\perp = 9{,}15 \cdot 10^{13}\,s^{-1}$.
Bestimmen Sie das Adsorptionsgleichgewicht in einer zylindrischen Pore mit dem Durchmesser 0,01 mm und der Tiefe 0,4 mm (vgl. Bild 2.3.1). Der Druck betrage $p = 101{,}3$ kPa, die Temperatur 75 °C.

Lösung:

In der Pore seien N_0 Adsorptionszentren vorhanden. Wir nehmen an, daß davon N mit je einem Teilchen belegt sind, während $N_0 - N$ Plätze leer bleiben. Die Verteilung der adsorbierten N gleichen Teilchen auf die vorhandenen N_0 Adsorptionszentren kann nach $N_0!/N!(N - N_0)!$ verschiedenen Möglichkeiten erfolgen. Wir schreiben daher für die Zustandssumme

$$Z = \frac{N_0!}{N!(N - N_0)!} g_K{}^N Z_{Osz} Z_G . \tag{1}$$

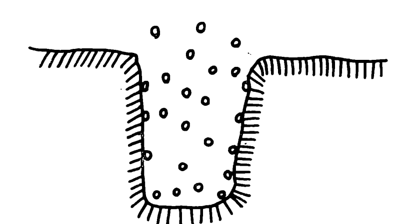


Bild 2.3.1. Adsorption von Gasmolekülen in einer zylindrischen Pore

$g_K = 2$ charakterisiert den Gewichtsfaktor infolge des Kernspins. Die Zustandssumme der Oszillationsvorgänge eines Teilchens geht aus (1.4./13) hervor. Entsprechend den zwei Freiheitsgraden der parallel zur Adsorberoberfläche stattfindenden Schwingungen haben wir diese doppelt zu zählen. Es gilt daher

$$Z_{Osz}^{(1)} = \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{kT}}} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{kT}}} . \tag{2}$$

Der Zustandsfaktor Z_G in (1) bezeichnet den Grundzustand des adsorbierten Teilchens am absoluten Nullpunkt ohne Schwingungsprozesse. Mittels (1.4./12) folgt für die Zustandssumme der adsorbierten Teilchen

$$Z = \frac{N_0!}{N!(N - N_0)!} 2 \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\parallel}{kT}}} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{2kT}} e^{-\frac{\varepsilon_H}{kT}} N}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_\perp}{kT}}} . \tag{3}$$

Als freie Energie der gebundenen Teilchen erhalten wir aus (3)

$$F = -kT \ln \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} - NkT \left[\ln 2 - 2 \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT} \right) - \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega_\perp}{2kT} \right) - \frac{\varepsilon_H}{kT} \right] . \tag{4}$$

Wir wenden auf den ersten Summanden die STIRLINGsche Formel (1.3./6) an. Damit ergibt sich aus (4) für das chemische Potential des adsorbierten Wasserstoffs

$$\mu(H_{ad}) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = kT \ln \frac{N}{N_0 - N} + kT \left(2 \ln 2 + 2 \ln \sinh \frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT} + \ln \sinh \frac{\hbar\omega_\perp}{2kT} + \frac{\varepsilon_H}{kT} \right) . \tag{5}$$

Das chemische Potential des molekularen Wasserstoffgases beträgt nach (2.3./14)

$$\mu(H_2) = -kT \ln \frac{4(2\pi)^{\frac{7}{2}} m_{H_2}^{\frac{3}{2}} I k^{\frac{7}{2}} T^{\frac{7}{2}}}{h^5 p_{H_2}} + \frac{U_{0H_2}}{N_A}. \tag{6}$$

Oszillationen brauchen bei molekularem Wasserstoff für $T = 348$ K bis auf die mit der Dissoziationsenergie zu erfassende Nullpunktschwingung nicht berücksichtigt zu werden. Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$2\mu(H_{ad}) = \mu(H_2) \tag{7}$$

folgt

$$\boxed{\frac{N}{N_0 - N} = \frac{h^{\frac{5}{2}} p^{\frac{1}{2}} e^{\frac{U_{0H_2} - 2N_A\varepsilon_H}{RT}}}{8(2\pi)^{\frac{7}{4}} m_{H_2}^{\frac{3}{4}} I^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{7}{4}} \sinh^2 \frac{\hbar\omega_\parallel}{2kT} \sinh \frac{\hbar\omega_\perp}{2kT}}}\,. \tag{8}$$

Im vorliegenden Falle haben wir im Exponenten zu setzen

$$\frac{U_{0H_2} - 2N_A\varepsilon_H}{RT} = \frac{\varepsilon_{H_2} + \frac{\hbar\omega_0}{2} - 2\varepsilon_H}{kT} = -\frac{\varepsilon_D(H_2) + 2\varepsilon_H}{kT}, \tag{9}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$-\frac{(4{,}47 - 2 \cdot 1{,}60) \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 348} = -42{,}3\,.$$

Für die Anzahl der Adsorptionszentren in der Pore ergibt sich $N_0 = 6{,}32 \cdot 10^{10}$. Aus (8) folgt damit

$$\frac{N}{6{,}32 \cdot 10^{10} - N} = 4{,}0\,.$$

Daraus erhält man

$$\frac{N}{N_0} = 0{,}80 \quad \text{bzw.} \quad N = 5{,}1 \cdot 10^{10}\,.$$

Außer den bei dem vorhandenen Druck in der Pore anwesenden $6{,}6 \cdot 10^{11}$ Wasserstoffmolekülen sind im Gleichgewicht $5{,}1 \cdot 10^{10}$ Wasserstoffatome durch Adsorption gebunden. Die Zeit, in der sich das Gleichgewicht einstellt, bleibt bei den vorliegenden Untersuchungen offen.

2.3.6. Thermische Ionisation von Gasen — Saha-Gleichung

Wenn ein elektrisch geladenes oder ungeladenes Teilchen (z. B. ein Photon, Elektron, Ion oder Atom) auf ein Gasmolekül stößt, wird dieses mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ionisiert. Andererseits kann sich ein Elektron mit einem Ion vereinigen und zu einem neutralen Molekül rekombinieren. Zwischen Ionisation und Rekombination bildet sich demzufolge ein statistisches Gleichgewicht aus.

In einem zur Werkstoffbearbeitung benutzten Plasmastrahl werde Helium als Arbeitsgas verwendet. Die Temperatur betrage $T = 20000$ K. Berechnen Sie den Ionisierungsgrad des Gases und den Anteil der zweifach ionisierten Atome. Die Ionisierungsspannung beträgt bei einfacher Ionisierung $U_{I1} = 24{,}48$ V, bei zweifacher Ionisierung $U_{I2} = 54{,}16$ V (vgl. Tabelle 2.3.4).

Lösung:

Das Ionisationsgleichgewicht ist ein Spezialfall der Massenwirkung. Wir gehen vom Gleichgewicht aus und betrachten die Rückreaktion in den nichtionisierten Zustand, schreiben also

$$A^+ + e^- \rightleftarrows A, \qquad A^{++} + e^- \rightleftarrows A^+, \ldots \tag{1}$$

Verwenden wir das Massenwirkungsgesetz in der Form (2.3./28), so erhalten wir das Gleichungssystem

$$\frac{c_0}{c_1 c_e} = K_p^{(1)}(T)\, p, \quad \frac{c_1}{c_2 c_e} = K_p^{(2)}(T)\, p, \ldots \tag{2}$$

c_0 charakterisiert die relative Konzentration der neutralen, c_i die der i-fach ionisierten Teilchen, c_e die der Elektronen.
Da das Gas als Ganzes neutral ist, gilt ferner

$$c_e = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \cdots \tag{3}$$

sowie auf Grund der Definition der relativen Konzentration

$$c_0 + c_1 + \cdots + c_e = 1. \tag{4}$$

Die Temperaturen liegen bei Ionisierungsvorgängen im allgemeinen in Bereichen, in denen wir die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes für sämtliche Komponenten einschließlich der Elektronen voraussetzen können. Wir haben daher im Falle einatomiger Gase mit Wärmekapazitäten $C_p = 5/2R$ und nach (2.3.2./12) mit chemischen Konstanten

$$\zeta = \ln \frac{g(2\pi m)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}}}{h^3} \tag{5}$$

zu rechnen. Der statistische Gewichtsfaktor hat für Elektronen den Wert zwei. Bezeichnet $U_{\mathrm{I}n+1}$ die Spannung für die Ionisierung $A^{n+} \rightarrow A^{(n+1)+} + e^-$, so erhält man nach (2.3./27)

$$\ln K_p^{(n+1)}(T) = -\frac{5}{2} \ln T + \zeta_n - \zeta_{n+1} - \zeta_e + \frac{U_{\mathrm{I}n+1}}{RT} eN_A. \tag{6}$$

Für die Änderung der Enthalpie infolge der Reaktion $A^{(n+1)+} + e^- \rightarrow A^{n+}$ ergibt sich nach (2.3.3./7)

$$\Delta H_p^{(n+1)} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p^{(n+1)}(T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{5}{2} RT - eU_{\mathrm{I}n+1} N_A. \tag{7}$$

Mit den chemischen Konstanten nach (5) folgt damit aus (6) und (7) die

$$\boxed{\text{Saha-Gleichung } K_p^{(n+1)}(T) = \frac{g_n h^3 \exp\left(\frac{eU_{\mathrm{I}n+1}}{kT}\right)}{2g_{n+1}(2\pi m_e)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}}. \tag{8}$$

Nach Tabelle 2.3.4 liegen die Ionisierungsspannungen für einfache Ionisation wesentlich unter denen für mehrfache Ionisation. Im Falle nicht zu hoher Temperaturen sind daher die Konzentrationen der mehrfach ionisierten Atome klein gegen die Konzentration der einfach ionisierten:

$$c_1 \gg c_2 \gg c_3 \ldots$$

Man kann daher bis zu einer Temperatur der Größenordnung 10^4 K

$$c_1 = c_e, \qquad c_0 + c_1 + c_e = 1 \tag{9}$$

voraussetzen. Unter dieser Annahme definiert man als **Ionisierungsgrad** α das Verhältnis der einfach ionisierten zur Gesamtanzahl der Atome

$$\alpha = \frac{c_1}{1 - c_e} = \frac{c_1}{1 - c_1}. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt

$$c_0 = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}, \qquad c_1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \tag{11}$$

Damit erhält man aus der ersten Gleichung des Massenwirkungsgesetzes (2.3./27)

$$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = pK_p^{(1)}(T) \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + pK_p^{(1)}(T)}}. \tag{12}$$

Werden Zahlen eingesetzt, ergibt sich

$$K_p^{(1)}(20000\text{ K}) = \frac{(6{,}63 \cdot 10^{-34})^3 \exp\left(\dfrac{1{,}60 \cdot 10^{19} \cdot 24{,}48}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4}\right) \text{Pa}^{-1}}{2(2 \cdot 3{,}14 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31})^{\frac{3}{2}} (1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 10^4)^{\frac{5}{2}}}$$
$$= 3{,}9 \cdot 10^{-4}\ \text{Pa}^{-1}.$$

Daraus folgt für $p = 100$ kPa aus (12) $\alpha = 0{,}158$, d. h., knapp 16% aller Heliumatome sind ionisiert. Wie man aus (12) entnimmt, läßt sich der Ionisierungsgrad durch Herabsetzen des Druckes bei gleichbleibender Temperatur erhöhen.

Für die Gleichgewichtskonstante der Ionisierung zweiter Ordnung $He^+ \rightleftarrows He^{++} + e^-$ folgt

$$K_p^{(2)} = K_p^{(1)}\, e^{\frac{eU_{12}}{kT}}, \tag{13}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$K_p^{(2)}(20000\text{ K}) = 3{,}6 \cdot 10^4\ \text{Pa}^{-1} \gg K_p^{(1)}(20000\text{ K}).$$

Hieraus erhält man für $\alpha^2 \ll 1$

$$\frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = \frac{c_0 c_2}{c_1^2} = \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} c_2 = \frac{c_2}{\alpha^2}, \tag{14}$$

d. h. mit den vorgegebenen Zahlen

$$c_2 = \alpha^2 \frac{K_p^{(1)}}{K_p^{(2)}} = 0{,}158^2 \frac{3{,}9 \cdot 10^{-4}}{3{,}6 \cdot 10^4} = 2{,}7 \cdot 10^{-10}.$$

2.3.7. Bildung von Elektronen und Positronen aus γ-Quanten

Bei extrem hohen Temperaturen können Stöße zwischen Mikroteilchen zur Bildung von Elektronenpaaren führen, d. h., aus zwei γ-Quanten entstehen ein Elektron e^- und ein Positron e^+. Das Positron ist als Antiteilchen nur für kurze Zeit lebensfähig. Es vereinigt sich wieder mit einem Elektron, wobei die Ruhenergie und die kinetische Energie der beiden Masseteilchen vollständig in zwei Strahlungsquanten umgewandelt werden. Die Frequenz der erzeugten Strahlung ist durch das **Plancksche Quantengesetz**

$$\varepsilon = h\nu \tag{1}$$

und durch die **Einsteinsche Äquivalenzgleichung**

$$\varepsilon = mc^2 \tag{2}$$

bestimmt. Das chemische Potential der Strahlungsteilchen ist gleich Null.
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration der aus Strahlungsquanten gebildeten Elektronen und Positronen für $T = 10^8$ K, wenn zu Beginn des Strahlungsprozesses ein Elektronengas der Dichte $N_0^-/V = 10^9\ \mathrm{m}^{-3}$ vorhanden ist.

Lösung:

Wir betrachten ein Gas, das aus N Mikroteilchen der Massenzahl eins besteht. Jedes dieser Teilchen besitze einen Spin mit g Einstellmöglichkeiten. Nach (1.3.5./7) gilt für die Zustandssumme dieses Gases

$$Z = \left(\frac{g\,\mathrm{e}V}{h^3 N} \sqrt{2\pi mkT}^3\right)^N. \tag{3}$$

Dabei ist vorauszusetzen, daß die Konzentration nicht zu große Werte annimmt.
Bei der Zerstrahlung eines Elektronenpaares wird auch die Ruhenergie umgewandelt. Wir erhalten daher aus (3) für die freie Energie

$$F = Nm_0c^2 - NkT\left[\ln \frac{gV(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} + 1\right]. \tag{4}$$

Daraus folgt für das chemische Potential

$$\mu = \frac{F + pV}{N} = -kT \ln\left[\frac{gV(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3}\,\mathrm{e}^{-\frac{m_0c^2}{kT}}\right]. \tag{5}$$

In den weiteren Betrachtungen beziehen wir sämtliche Größen auf $V = 1\ \mathrm{m}^3$. Die **Elektronenpaarbildung** und die zu ihr inverse **Zerstrahlung** können als Gleichgewicht eines statistischen Gleichgewichtes

$$\mathrm{e}^- + \mathrm{e}^+ \rightleftarrows 2\gamma \tag{6}$$

aufgefaßt werden. Das chemische Potential eines Photonengases ergibt sich aus dem PLANCKschen Strahlungsgesetz (vgl. A 2.3.22.) gleich Null. Für die Summe des chemischen Potentials der Elektronen und der Positronen folgt daher

$$\mu_+ + \mu_- = 0. \tag{7}$$

Soll der Logarithmus einer Größe den Wert Null haben, so muß diese Größe selbst gleich eins sein. Aus (5) und (7) ergibt sich daher

$$(N_0^- + N)\,\Delta N = N^+N^- = \frac{g^2(2\pi m_0 kT)^3}{h^6}\,\mathrm{e}^{-\frac{2m_0c^2}{kT}}. \tag{8}$$

Die Größe $N^+ = N^- = \Delta N$ gibt die Anzahl der durch Strahlung gebildeten Elektronen bzw. Positronen an. Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$(10^9 + \Delta N)\,\Delta N$$
$$= \frac{(4 \cdot 2\pi \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^8)^3}{(6{,}626 \cdot 10^{-34})^6}\,\mathrm{e}^{-\frac{2 \cdot 9{,}1 \cdot 10^{-31} \cdot 9 \cdot 10^{16}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^8}}\ \mathrm{m}^{-3} = 1{,}05 \cdot 10^{17}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Daraus folgt

$$\Delta N = 1{,}0 \cdot 10^8\ \mathrm{m}^{-3}.$$

Die Konzentration der erzeugten Elektronen ist also klein gegen die bereits vorhandenen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Anzahl der erzeugten Elektronenpaare rasch zu. Bei Temperaturen T in der Größenordnung m_0c^2/k ist zur Berechnung der Anzahl gebildeter Elektronenpaare die Quantenstatistik anzuwenden.

A Aufgaben

A 2.3.1. Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation des Stickstoffs bei 3000 K und 2 MPa. Die Dissoziationsenergie ist Tabelle 2.3.1 zu entnehmen. Atomarer Stickstoff ist vierfach entartet. Ferner ist für Stickstoff $T_R = 2{,}9$ K, $T_0 = 3390$ K, $A_r = 14{,}0$.

A 2.3.2. Wie stark muß die Temperatur bei der Dissoziation des Stickstoffs erhöht werden, wenn die Anzahl dissoziierter Teilchen gegenüber der Ausgangstemperatur $T = 3000$ K verdoppelt werden soll?

A 2.3.3. Wie groß ist die Anzahl dissoziierter Stickstoffmoleküle in 1 m³ bei 1000 K und 100 kPa?

A 2.3.4. Wie groß ist die aufzuwendende Energie für die Dissoziation eines Mols Sauerstoff in atomaren Sauerstoff im Normalzustand, wenn die Bindungsenergie 5,1 eV beträgt?

A 2.3.5. Wie erhöht sich die Reaktionsenergie bei der Dissoziation des Sauerstoffs, wenn die Temperatur bei konstantem Druck von 273 K auf 2500 K steigt? ($\omega_0 = 2{,}98 \cdot 10^{14}$ s^{-1})

A 2.3.6. Bestimmen Sie die chemische Konstante des Chlors für Temperaturen, bei denen die Oszillationen noch nicht angeregt sind. ($A_r = 35{,}5$, $I_{Cl_2} = 1{,}13 \cdot 10^{-45}$ kg m²)

A 2.3.7. Welche chemischen Konstanten haben atomares Chlor und atomarer Sauerstoff? ($A_r = 35{,}5$ bzw. $16{,}0$)

A 2.3.8. Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation des Wasserstoffs bei 25 °C.

A 2.3.9. Stellen Sie die Formel zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus Bildungsenthalpie und -entropie auf und berechnen Sie diese für die Reaktion $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$ bei 1500 K. Wie groß sind die Partialdrücke des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffs, wenn der Partialdruck des Kohlendioxids 10 MPa beträgt? Die erforderlichen Daten sind Tabelle 3.3.3 zu entnehmen.

A 2.3.10. Wieviel Wasserstoff ist einem Stadtgas mit der Anfangszusammensetzung 75 kPa Wasserstoff, 15 kPa Kohlenmonoxid, 10 kPa Kohlendioxid zuzusetzen, wenn infolge der Reaktion $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ bei 100 °C der Anteil des Kohlenmonoxids auf 1% reduziert werden soll?

A 2.3.11. Zwei Kilomol atomaren Wasserstoffs reagieren bei 100 kPa und 25 °C zu molekularem Wasserstoff. Berechnen Sie die hierdurch bedingte Änderung der Entropie.

A 2.3.12. Berechnen Sie die Änderung der Entropie bei der Reaktion $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ für 25 °C und 100 kPa. Die chemischen Konstanten sind Tabelle 2.3.2 zu entnehmen.

A 2.3.13. Berechnen Sie den Anteil des dissoziierten Wasserstoffs bei 5000 K und 1 MPa.

A 2.3.14. Wie verändert sich der Anteil des dissoziierten Wasserstoffs bei 5000 K, wenn der Druck von 1 MPa auf 10 MPa erhöht wird?

A 2.3.15. Stellen Sie die Formel für den Beitrag der unvollständig angeregten Freiheitsgrade der Oszillation zur chemischen Konstanten auf.

A 2.3.16. Berechnen Sie die chemische Konstante des Wasserstoffs H_2 für $T = 3150$ K.

A 2.3.17. Berechnen Sie die Dissoziationsenergie des molekularen Wasserstoffs aus der Bildungsenthalpie nach Tabelle 2.3.3.

A 2.3.18. Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $HCl + DBr \rightleftarrows DCl + HBr$ bei hohen Temperaturen, wenn die Oszillationen vollständig angeregt sind. Die Kernabstände der Moleküle sind als unabhängig vom Isotop vorauszusetzen.

A 2.3.19. Wie groß ist der Ionisationsgrad des Argons bei 14000 K, wenn der Druck 0,5 MPa beträgt? Die Ionisierungsspannung des Argons ist 15,68 V.

A 2.3.20. Berechnen Sie den Anteil zweifach ionisierten Argons bei 14000 K und 0,5 MPa. Die Ionisierungsspannung für das zweite Elektron des Argons beträgt 27,64 V.

A 2.3.21. Schätzen Sie den Grad der thermischen Ionisation für Quecksilber bei 20 °C und 1 Pa ab. Die Ionisierungsspannung beträgt 10,4 V.

A 2.3.22. Nach dem PLANCKschen Strahlungsgesetz ist der Energieanteil der Photonen im Frequenzbereich $\nu \dots \nu + \mathrm{d}\nu$

$$\varepsilon\, \mathrm{d}N = h\nu\, \mathrm{d}N = \frac{4\pi g V h \nu^3\, \mathrm{d}\nu}{c^3 \left(\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}.$$

Berechnen Sie daraus durch Integration die innere Energie des Strahlungsfeldes, die freie Enthalpie und das chemische Potential.

2.4. Das Phasengleichgewicht in Systemen aus verschiedenartigen Mikroteilchen — Prozesse in Lösungen

E Einführung

Gibbssches Phasengesetz

Eine Lösung setzt sich aus dem Lösungsmittel und den gelösten Komponenten zusammen. Sie stellt ein System dar, das mehrere Stoffe als homogenes Gemisch enthält. Das Lösungsmittel wird im folgenden ebenfalls als Komponente aufgefaßt und die Anzahl der Komponenten mit k bezeichnet. Für die Zustandsgrößen der einzelnen Komponenten einer Lösung gelten die in 2.3. abgeleiteten Formeln.

Die Komponenten können in verschiedenen Aggregatzuständen oder allgemeiner in verschiedenen **Phasen** auftreten, im festen Aggregatzustand z. B. in verschiedenen Kristallstrukturen. r sei die Anzahl der Phasen. Jede Phase enthält in der Regel sämtliche Stoffe. Im **Gleichgewichtszustand** müssen die Temperatur T, der Druck p und die chemischen Potentiale $\mu_\varrho{}^\varkappa$ ($\varrho = 1, \dots, r$; $\varkappa = 0, 1, \dots, k - 1$) jeder einzelnen Komponente in sämtlichen auftretenden Phasen übereinstimmen:

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1{}^0 = \mu_2{}^0 = \cdots = \mu_r{}^0, \\ \mu_1{}^1 = \mu_2{}^1 = \cdots = \mu_r{}^1, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mu_1{}^{k-1} = \mu_2{}^{k-1} = \cdots = \mu_r{}^{k-1}. \end{array}\right\} \tag{1}$$

Der obere Index charakterisiert den Stoff bzw. die Komponente, der rechte untere Index die Phase. Jede Zeile in (1) steht für $r - 1$ Gleichungen. Insgesamt umfaßt (1) also $(r - 1)\, k$ Gleichungen.

Das chemische Potential $\mu_\varrho{}^\varkappa$ einer Komponente repräsentiert eine Funktion von $k + 1$ Variablen: den $k - 1$ Verhältnissen der Teilchenzahlen $N_1/N_0, \dots, N_{k-1}/N_0$, dem Druck p und der Temperatur T. Man kann also für jedes chemische Potential schreiben

$$\mu_\varrho{}^\varkappa = \mu_\varrho{}^\varkappa \left(\frac{N_1}{N_0}, \dots, \frac{N_{k-1}}{N_0}, p, T\right). \tag{2}$$

aßt man diese Variablen als Unbekannte auf, so liegen insgesamt $r(k-1)+$ nbekannte vor. Die Anzahl der Freiheitsgrade f ist gleich der Anzahl der Unbe annten, vermindert um die Anzahl der Bestimmungsgleichungen. Daraus folgt da **ibbssche Phasengesetz**

$$f = r(k-1) + 2 - (r-1)\,k \quad \text{bzw.} \quad \boxed{f = k - r + 2}\,. \tag{3}$$

ı einem System aus k Stoffen, die in r verschiedenen Phasen auftreten, kann ma $= k - r + 2$ Zustandsgrößen (Druck, Temperatur, Verhältnisse der Teilchen ıhlen) beliebig vorgeben.

Beispiel 2.4.1. **Tripelpunkt und Druck des gesättigten Dampfes**

Das System aus Eis, Wasserdampf und Wasser enthält $k = 1$ Komponenten in $r = 3$ Phasen. Für die Anzahl der Freiheitsgrade erhält man aus (3)

$$f = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Druck und Temperatur sind durch die Forderung des in drei Phasen auftretenden Stoffes festgelegt (Tripelpunkt, vgl. Bild 2.2.1).

Beispiel 2.4.2. **Zwei Komponenten in drei Phasen**

Bei zwei Komponenten, z. B. Kochsalz und Wasser, die in drei Phasen auftreten sollen, folgt nach der Gibbsschen Phasenregel

$$f = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Von den Variablen $N_{1\mathrm{I}}/N_{0\mathrm{I}}$, $N_{1\mathrm{II}}/N_{0\mathrm{II}}$, $N_{1\mathrm{III}}/N_{0\mathrm{III}}$, p, T ist eine frei wählbar. Nimmt man also bei der Koexistenz einer flüssigen und zweier anderer Phasen eine bestimmte Konzentration $N_{1\mathrm{fl}}/N_{0\mathrm{fl}}$ der Kochsalzlösung an, so sind damit die Konzentrationen in den anderen beiden Phasen, der Druck und die Temperatur festgelegt. Der Tripelpunkt, in dem alle drei Phasen stabil sind, ist somit von der Konzentration der Kochsalzlösung abhängig.
Bei nur zwei Phasen, z. B. der flüssigen und der gasförmigen, ergibt sich aus (3) $f = 2$. Man kann hiernach bei zwei Komponenten in zwei Phasen die Konzentration der Lösung und die Temperatur vorgeben. Der Sättigungsdruck ist jetzt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Lösungskonzentration abhängig.

Beispiel 2.4.3. **Quadrupelpunkt eines Zweikomponentensystems**

Bei Zweikomponentensystemen können nach dem Gibbsschen Phasengesetz maximal vier Phasen koexistieren. Für das System Wasser—Ether gibt es für —3,8 °C einen Quadrupelpunkt, in dem die feste Phase reinen Eises mit der Gasphase und zwei flüssigen Phasen im Gleichgewicht steht. Die beiden flüssigen Phasen bestehen aus einer vorwiegend wässerigen Phase: 87,2 % Wasser, 12,8 % Ether, und einer etherischen Phase: 99,07 % Ether, 0,93 % Wasser. Bei Änderungen von Druck, Temperatur oder einer Lösungskonzentration geht das Gleichgewicht aus vier Phasen verloren; eine der Phasen verschwindet.

Im GIBBSschen Phasengesetz sind als Komponenten alle Stoffe zu zählen, die unabhängig von anderen in verschiedenen Phasen existieren können. Die das System bildenden Atome dürfen dagegen nicht als unabhängige Komponenten behandelt werden, da sie stets zusammengefaßt auftreten.
Bei der **Dissoziation in Ionen** hat man zu beachten, daß das System als Ganzes elektrisch neutral ist. Im GIBBSschen Phasengesetz (3) ergibt sich daher bei auftretenden Ionen eine zusätzliche Bedingungsgleichung. Die Anzahl k auftretender Komponenten scheint um eins vermindert zu sein. Von m Ionenarten sind nur $m - 1$ als unabhängig zu zählen.

Beispiel 2.4.4. **Elektrolytische Lösung**

In einer Lösung aus Wasser, Kochsalz, Salzsäure werden die Ionen Na^+, Cl^-, H^+ gebildet und koexistieren mit H_2O. Die geringe Dissoziation $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ bleibe unberücksichtigt. Mit der Angabe der Na^+- und der H^+-Konzentration ist auch die Cl^--Konzentration bestimmt. Man kann daher mit H_2O, Na^+, H^+ als unabhängigen Komponenten rechnen, d. h., es ist $k = 3$. Legt man Druck und Temperatur fest, so ergibt sich als maximale Anzahl der Phasen aus dem GIBBSschen Gesetz $r = 3$. Neben einer flüssigen Phase können daher höchstens noch zwei weitere Phasen auftreten.

Verdünnte Lösungen

Im folgenden werden Lösungen vorausgesetzt, bei denen die Anzahl N_0 der Moleküle des Lösungsmittels groß gegen die Anzahl gelöster Teilchen ist. Werden diese Anzahlen für die verschiedenen gelösten Stoffe mit N_i bezeichnet ($i = 1, \ldots, k - 1$), so gilt

$$N_0 \gg \sum_{i=1}^{k-1} N_i . \tag{4}$$

Für die nach (2.3./4) definierten Konzentrationen c_i kann man daher

$$c_i = \frac{N_i}{\sum\limits_{i=1}^{k-1} N_i} \approx \frac{N_i}{N_0} \tag{5}$$

schreiben.
Die Zustandsgrößen einer Lösung unterscheiden sich qualitativ, je nachdem ob die auftretenden elektrischen Kräfte vernachlässigt werden können oder nicht. Im ersten Fall spricht man von **schwachen**, im zweiten von **starken** Elektrolyten. Schwache Elektrolyte, z. B. Essigsäure, bilden nur eine geringe Anzahl Ionen, deren elektrische Potentiale nicht ins Gewicht fallen. Dagegen zeigen starke Elektrolyte, z. B. Kochsalz, auch bei starker Konzentration eine fast vollständige Dissoziation in Ionen. Die hierdurch bewirkten Zusatzpotentiale sind in den physikalischen Größen deutlich nachweisbar.
Nach (2.3./12) folgt mit $p_i = c_i p$ nach (2.3./5) für die freie Enthalpie der i-ten Komponente

$$G_i = \frac{kT}{R} N_i (C_{Vi} - C_{pi} \ln T + R + R \ln p + R \ln c_i) . \tag{6}$$

Mittels (2.3./8) erhält man daraus für das chemische Potential der i-ten Komponente

$$\mu_i = kT\left(\frac{C_{Vi}}{R} - \frac{C_{pi}}{R}\ln T + 1 + \ln p + \ln c_i\right), \tag{7}$$

wofür man auch schreiben kann

$$\boxed{\mu_i = kT\ln c_i + \psi_i(p, T)} \tag{8}$$

mit

$$\psi_i(p, T) = kT\left(\frac{C_{Vi}}{R} - \frac{C_{pi}}{R}\ln T + 1 + \ln p\right). \tag{9}$$

Für das chemische Potential μ_0 des Lösungsmittels erhält man aus (6) wegen

$$c_0 = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} c_i \tag{10}$$

durch Reihenentwicklung von $\ln c_0$, wenn man

$$c_i \ll 1 \qquad (i = 1, \ldots, k-1)$$

beachtet,

$$\mu_0 = \mu_{(0)} - kT\sum_{i=1}^{k-1} c_i. \tag{11}$$

Darin bezeichnet

$$\mu_{(0)} = \psi_0(p, T) = kT\left(\frac{C_V}{R} - \frac{C_p}{R}\ln T + 1 + \ln p\right) \tag{12}$$

das chemische Potential des reinen Lösungsmittels. $C_V = C_{V0}$ und $C_p = C_{p0}$ geben die molaren Wärmekapazitäten an.

Saure und alkalische Lösungen

Wasser besitzt ebenso wie viele andere Lösungsmittel eine meßbare Dissoziation. Sie wird durch die Dissoziationsgleichung beschrieben:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O. \tag{13}$$

Zwischen den Stoffmengen n_{H^+} und n_{OH^-} der Ionen besteht nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\boxed{\frac{n_{H^+}n_{OH^-}}{n_{H_2O}} = K(T)}. \tag{14}$$

Die Größe n_{H_2O} kann wegen der relativ kleinen Anzahl dissoziierter Moleküle als konstant angesehen werden. Sie ist gleich

$$n_{H_2O} = \frac{10^3}{18{,}02}\ \mathrm{kmol\ m^{-3}}. \tag{15}$$

Mit dem Meßwert von K (25 °C) ergibt sich

$$n_{H^+} n_{OH^-} = 1{,}008 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{kmol^2\,m^{-6}}. \qquad (16)$$

In reinem, elektrisch neutralem Wasser von 25 °C beträgt die Konzentration der Wasserstoffionen nach (16)

$$(n_{H^+})_0 = 1{,}004 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{kmol\,m^{-3}}. \qquad (17)$$

Saure Lösung bedeutet ein Überwiegen der H^+-Ionen und daher

$$n_{H^+} > (n_{H^+})_0, \qquad (18)$$

alkalische Lösung dagegen ein Überwiegen der OH^--Ionen und daher wegen (16)

$$n_{H^+} < (n_{H^+})_0. \qquad (19)$$

Als ***p*****H-Wert** definiert man

$$\boxed{pH = -\lg n_{H^+}}. \qquad (20)$$

In neutraler Lösung ist nach (20) $pH = 7$, saure Lösung bedeutet $pH < 7$, alkalische Lösung $pH > 7$.



Probleme

2.4.1. Raoultsche Gesetze der Gefrierpunkterniedrigung

Um die relative Molekülmasse eines Paraffins mit der Formel C_mH_{2m+2} festzustellen, werden $m = 17{,}5$ g Paraffin in 1 dm³ Benzen gelöst, und es wird bestimmt, welche Gefrierpunktveränderung auftritt. Man erhält die Gefrierpunkterniedrigung $\Delta T = -0{,}55$ K. Für den Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels C_6H_6 erhält man $T_E = 278{,}68$ K, d. h. 5,25 °C. Beim Gefrieren wird die thermische Energie 127,2 kJ kg^{-1} an die Umgebung abgegeben. Benzen hat die Dichte $\varrho_L = 0{,}879 \cdot 10^3$ kg m^{-3} und die relative Molekülmasse $M_L = 78{,}05$. Wie lautet die Bruttoformel des gelösten Paraffins?

Lösung:

Es ist das Gleichgewicht für das System aus $k = 2$ Komponenten und $r = 2$ Phasen zu untersuchen. Nach dem Gibbsschen Phasengesetz besitzt das System $f = k + 2 - r = 2$ Freiheitsgrade. Von den vier variablen Größen T, p, c_{fl}, c_f (c_{fl} und c_f bezeichnen die relativen Konzentrationen der gelösten Substanz in der flüssigen bzw. festen Phase) sind daher zwei frei wählbar. Legt man also außer p eine der beiden Konzentrationen, z. B. c_{fl}, fest, so sind damit auch die Temperatur T und die Konzentration der festen Phase bestimmt. Nach (2.2./12) müssen im Gleichgewicht die chemischen Potentiale der festen und der flüssigen Phase sowohl beim Lösungsmittel als auch bei der gelösten Substanz übereinstimmen. Nach (2.4./11) muß also gelten

$$\mu_{fl}(p, T, c_{fl}) = \mu_{(0)fl}(p, T) - c_{fl}kT$$
$$= \mu_f(p, T, c_f) = \mu_{(0)f}(p, T) - c_f kT. \qquad (1)$$

Für das reine Lösungsmittel ist das Phasengleichgewicht durch

$$\mu_{(0)fl}(p, T) = \mu_{(0)f}(p, T) \quad \text{mit} \quad p = p(T), \qquad p_E = p(T_E) \qquad (2)$$

bestimmt. Zum Erstarrungspunkt T_E gehört somit der Sättigungsdruck p_E.

Wir entwickeln die chemischen Potentiale in TAYLOR-Reihen:

$$\mu_{(0)}(p, T) = \mu_{(0)}(p_E, T_E) + \frac{\partial \mu_{(0)}(p_E, T_E)}{\partial p} \Delta p + \frac{\partial \mu_{(0)}(p_E, T_E)}{\partial T} \Delta T. \tag{3}$$

Wegen (2) liefert das nach (1)

$$\frac{\partial \mu_{(0)\mathrm{fl}}(p_E, T_E)}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_{(0)\mathrm{fl}}(p_E, T_E)}{\partial p} \Delta p - c_{\mathrm{fl}} kT$$
$$= \frac{\partial \mu_{(0)\mathrm{f}}(p_E, T_E)}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_{(0)\mathrm{f}}(p_E, T_E)}{\partial p} \Delta p - c_{\mathrm{f}} kT. \tag{4}$$

Auf Grund des Zusammenhanges $G = N_A \mu$ zwischen der molaren freie Enthalpie und dem chemischen Potential gelten die Beziehungen nach (1.2./11):

$$\frac{\partial \mu_{(0)}(p, T)}{\partial T} = -\frac{S}{N_A}, \qquad \frac{\partial \mu_{(0)}(p, T)}{\partial p} = \frac{V}{N_A}. \tag{5}$$

Darin bedeutet S die Entropie, V das Volumen je Kilomol für das reine Lösungsmittel.
Wir setzen (5) in (4) ein und erhalten

$$-\frac{S_{\mathrm{fl}}}{N_A} \Delta T + \frac{V_{\mathrm{fl}}}{N_A} \Delta p - c_{\mathrm{fl}} kT = -\frac{S_{\mathrm{f}}}{N_A} \Delta T + \frac{V_{\mathrm{f}}}{N_A} \Delta p - c_{\mathrm{f}} kT. \tag{6}$$

Nach (2.2./14) gibt

$$Q = H_{\mathrm{f}} - H_{\mathrm{fl}} = T(S_{\mathrm{f}} - S_{\mathrm{fl}}) \tag{7}$$

die thermische Energie für den Übergang vom flüssigen in den festen Zustand an. Mit dieser ebenfalls auf die Stoffmenge bezogenen Größe folgt

$$\frac{Q}{T} \Delta T + (V_{\mathrm{fl}} - V_{\mathrm{f}}) \Delta p = (c_{\mathrm{fl}} - c_{\mathrm{f}}) RT. \tag{8}$$

Wir bestimmen die Änderung des Erstarrungspunktes infolge Lösung einer Substanz bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen, setzen also $p = p_E$, d. h. $\Delta p = 0$. Gefriert die gelöste Substanz beim Erstarren aus, ist also diese Substanz in der festen Phase nicht lösbar, so gilt $c_{\mathrm{f}} = 0$. Wir können daher $c = c_{\mathrm{fl}}$ setzen und erhalten aus (8) für die Verschiebung der Erstarrungstemperatur

$$\boxed{\Delta T = \frac{cRT_E^2}{Q}}, \tag{9}$$

wobei T_E den Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels bei dem herrschenden Druck p bezeichnet.
Q ist nach (7), da im festen Zustand die Entropie größer als im flüssigen Zustand ist, eine negative Größe. Daher erhält man nach (9) für ΔT einen negativen Wert: Der Lösungsprozeß ist mit einer Gefrierpunkterniedrigung verbunden. Man bezeichnet die Proportionalität der Gefrierpunkterniedrigung mit der Konzentration $c = c_{\mathrm{fl}}$ als **erstes**, den Zusammenhang mit der Schmelzenergie als **zweites Raoultsches Gesetz.**
Wegen

$$N_A \varrho_L V = N_L M_L, \qquad N_A m = N_S M_S, \qquad c = c_{\mathrm{fl}} = \frac{N_S}{N_L}$$

(N_L, N_S Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels bzw. der gelösten Substanz, M_L, M_S relative Molekülmassen) folgt aus (9)

$$\Delta T = \frac{M_L m R T_E^2}{M_S \varrho_L Q V} \quad \text{bzw.} \quad M_S = R \frac{m T_E^2}{\varrho_L \dfrac{Q}{M_L} \Delta T V}. \tag{10}$$

Werden Zahlen eingesetzt, erhalten wir

$$M_S = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 17,5 \cdot 278,68^2}{0,879 \cdot 10^3 \cdot 127,2 \cdot 10^3 \cdot 0,55} = 183,7.$$

$C_{13}H_{28}$ hat die relative Molekülmasse 184. Bei der Substanz handelt es sich um dieses Paraffin.

2.4.2. Dampfdruckerniedrigung

In Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 ($M_L = 153,8$) mit dem Siedepunkt 76,7 °C bei Normdruck werden $m_S = 20$ g/l Anilin $C_6H_5NH_2$ ($M_S = 93,06$) gelöst.
Berechnen Sie die hierdurch bedingte Veränderung Δp des Sättigungsdruckes. Welche Siedepunktveränderung ergibt sich bei konstantem Druck $p = 101,3$ kPa? ($\varrho_L = \varrho_{CCl_4} = 1,60$ g cm^{-3}.) Die thermische Energie für den Siedeprozeß beträgt 192,6 kJ kg^{-1}.

Lösung:

Wir wenden Gleichung (2.4.1./8) auf den Übergang zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand an und erhalten

$$\frac{Q}{T} \Delta T + (V_g - V_{fl}) \Delta p = (c_g - c_{fl}) RT. \tag{1}$$

Die Temperatur T setzen wir gleich der Siedetemperatur T_S des reinen Lösungsmittels mit $p = p(T_S)$. Es ist somit in (1) $\Delta T = 0$ zu setzen, womit aus (1) folgt

$$\Delta p = \frac{(c_g - c_{fl}) RT}{V_g - V_{fl}}. \tag{2}$$

Genähert kann man nach dem Gesetz für das ideale Gas mit

$$V_g = \frac{RT}{p} \gg V_{fl} \tag{3}$$

rechnen und außerdem $c_g = 0$ annehmen. Wenn wir $c = c_{fl}$ einsetzen, erhalten wir mit den angegebenen Vereinfachungen aus (2) für die Veränderung des Sättigungsdruckes

$$\boxed{\Delta p = -c \frac{RT}{V_g} = -cp(T_S)}. \tag{4}$$

Der Sättigungsdruck wird also durch die Lösung herabgesetzt. Wenn der Druck konstant gehalten wird, also $\Delta p = 0$ gilt, so ergibt sich aus (1) mit $c_g = 0$, $c_{fl} = c$

$$\boxed{\Delta T = -\frac{c}{Q} RT^2}. \tag{5}$$

Da $Q = H_{fl} - H_g$ eine negative Größe darstellt, ist ΔT positiv. Die gelöste Substanz bewirkt eine Erhöhung des Siedepunktes. Wir setzen

$$c = \frac{N_S}{N_L} = \frac{m_S M_L}{M_S \varrho_L V} \tag{6}$$

in (4) und (5) ein. Das liefert

$$\Delta p = -\frac{M_L m_S}{M_S V \varrho_L} p(T_S) \quad \text{bzw.} \quad \Delta T = -\frac{m_S R}{M_S V \varrho_L Q/M_L} T^2. \tag{7}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt als Änderung des Sättigungsdruckes

$$\Delta p = -\frac{153{,}8 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 101{,}3}{93{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}60 \cdot 10^3}\ \text{kPa} = -2{,}09\ \text{kPa},$$

während sich für die Siedepunkterhöhung bei konstantem Druck

$$\Delta T = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 349{,}9^2}{93{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}60 \cdot 10^3 \cdot 192{,}6 \cdot 10^3}\ \text{K} = 0{,}71\ \text{K}$$

ergibt.

2.4.3. Osmotischer Druck und Löslichkeit

Bei Normdruck $p = 101{,}3$ kPa ist die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser für verschiedene Werte der Temperatur durch die folgende Tabelle zu 2.4.3. gegeben:

Tabelle zu 2.4.3. Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser

Temperatur in °C	0	10	20	30	40	50
n_g (kmol H_2 je m^3) in 10^{-4} m^{-3}	9,51	8,61	7,92	7,28	6,83	6,39
p_{max} (maximaler Lösungsdruck) in kPa	2,11	1,97	1,88	1,79	1,73	1,68

Bestimmen Sie aus den gegebenen Daten die Lösungsenergie bei 25 °C unter einem äußeren Druck von 400 kPa.

Lösung:

Entsprechend Bild 2.2.2 werden zwei Lösungen betrachtet. Sie enthalten das gleiche Lösungsmittel und die gleiche Substanz, jedoch sind deren relative Konzentrationen c_1 und c_2 verschieden. Eine halbdurchlässige Wand in der Lösung sei für das Lösungsmittel durchlässig, nicht jedoch für die Moleküle der zu lösenden Substanz. Infolgedessen sind auch nur die chemischen Potentiale für das Lösungsmittel zu beiden Seiten der Trennwand gleich. Dagegen verhindert die Trennwand den Ausgleich unterschiedlicher Konzentrationen der gelösten Substanz.
Nach (2.4./11) bedeutet die Gleichheit der chemischen Potentiale des Lösungsmittels zu beiden Seiten der semipermeablen Wand

$$\mu_{(0)}(p_1, T) - c_1 kT = \mu_{(0)}(p_2, T) - c_2 kT. \tag{1}$$

Durch Reihenentwicklung ergibt sich in erster Näherung

$$\mu_{(0)}(p_2, T) = \mu_{(0)}(p_1, T) + \left(\frac{\partial \mu_{(0)}}{\partial p}\right)_T (p_2 - p_1). \tag{2}$$

Wegen

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = N_0 \left(\frac{\partial \mu_{(0)}}{\partial p}\right)_T = V \tag{3}$$

nach (1.2./11) folgt, wenn man (2) und (3) in (1) einsetzt,

$$p_2 - p_1 = (c_2 - c_1) \frac{N_0 kT}{V}. \tag{4}$$

Wir nehmen auf der einen Seite der semipermeablen Wand das reine Lösungsmittel, auf der anderen Seite eine Lösung mit der relativen Konzentration c an:

$$c_2 = c = \frac{N}{N_0}, \qquad c_1 = 0. \tag{5}$$

Damit folgt $p_1 = 0$, und es ergibt sich aus (4) das **van't-Hoffsche Gesetz des osmotischen Druckes**

$$\boxed{\pi = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}}. \tag{6}$$

Der hiernach errechnete osmotische Druck ist als $p_{\max}$ in der Tabelle zu 2.4.3. eingesetzt.
Ein von anderen Substanzen unabhängiges Gas ($c_i = 1$), das unter dem äußeren Druck p steht, hat nach (2.3./14) das chemische Potential

$$\mu_G = kT \ln p + \psi_G(T) \tag{7}$$

mit

$$\psi_G(T) = kT\left(\frac{C_V}{R} - \frac{C_p}{R} \ln T + 1\right). \tag{8}$$

Drückt das Gas auf eine Flüssigkeit, so geht ein Teil der Gasmoleküle in Lösung. Für das chemische Potential des Lösungsmittels erhält man nach (2.4./8)

$$\mu_L = \psi_L(p, T) + kT \ln c. \tag{9}$$

Der Gleichgewichtszustand

$$\mu_L = \mu_G \tag{10}$$

kennzeichnet die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit und damit den maximalen Lösungsdruck $p_{\max}$ nach der Tabelle zu 2.4.3. Der maximale Lösungsdruck $p_{\max}$ ergibt sich aus (6), wenn man die Masse des gelösten Gases kennt. Er ist nicht zu verwechseln mit dem äußeren Druck p des Gases.
Setzt man (7) und (9) in (10) ein, so folgt

$$kT \ln p + \psi_G(T) = kT \ln c_{\max} + \psi_L(p, T) \tag{11}$$

mit

$$c_{\max} = \frac{N_{\max}}{N_0}, \tag{12}$$

worin $N_{\max}$ die Anzahl der gelösten Gasmoleküle, N_0 die im gleichen Volumen enthaltenen Wassermoleküle bezeichnen.
Aus (11) und (12) folgt das **Gesetz von Henry**

$$\boxed{c_{\max} = \frac{N_{\max}}{N_0} = p \exp\left(\frac{\psi_G(T) - \psi_L(p, T)}{kT}\right)}. \tag{13}$$

Für nicht zu große Werte des Druckes p sind die Eigenschaften der Flüssigkeit im allgemeinen nur wenig vom äußeren Druck p abhängig, so daß man $\psi_L(p, T) \approx \psi_L(T)$ annehmen kann. Die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit ist daher in erster Näherung proportional dem äußeren Druck.
Für die Änderung der freien Enthalpie bei der Lösung von δN Teilchen ergibt sich im Falle der ungesättigten Lösung

$$\delta G = \left(\psi_L + kT \ln \frac{N}{N_0} - \psi_G - kT \ln p\right) \delta N \tag{14}$$

und daraus wegen (11)

$$\delta G = kT \ln \frac{c}{c_{\max}} \, \delta N. \tag{15}$$

Die Enthalpieänderung δH_p infolge des Lösungsprozesses berechnet sich nach (2.3.3./6) zu

$$\delta H_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta G}{T}\right)_p = kT^2 \, \delta N \left(\frac{\partial \ln c_{\max}}{\partial T}\right)_p. \tag{16}$$

Für die aufzuwendende Energie bei der Lösung von N Teilchen bzw. n kmol folgt somit **(Lösungswärme)**

$$\boxed{Q_p = -\Delta H_p = -kNT^2 \left(\frac{\partial \ln c_{\max}}{\partial T}\right)_p = -nRT^2 \left(\frac{\partial \ln c_{\max}}{\partial T}\right)_p}. \tag{17}$$

Bei 25 °C und $p = 400$ kPa beträgt nach der Tabelle zu 2.4.3. auf Grund des Gesetzes von Henry die maximale relative Konzentration der gelösten Moleküle (**Löslichkeit**)

$$c_{\max} = \frac{N_{\max}}{N_0} = \frac{400 \cdot 7{,}60 \cdot 10^{-4} \cdot 18}{101{,}3 \cdot 1000} = 5{,}40 \cdot 10^{-5}.$$

Damit erhalten wir

$$\frac{\mathrm{d} \ln c_{\max}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{c_{\max}} \frac{\mathrm{d}c_{\max}}{\mathrm{d}T} = \frac{1000 \cdot (7{,}28 - 7{,}60) \cdot 10^{-4} \cdot 18}{4\,7{,}60 \cdot 10^{-4} \cdot 18 \cdot 1000 \cdot 5} \, \mathrm{K}^{-1}$$
$$= -8{,}42 \cdot 10^{-3} \, \mathrm{K}^{-1}.$$

Damit folgt für die aufzuwendende Energie bei der Lösung von 1 kmol Wasserstoff in Wasser

$$Q_p = 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 298^2 \cdot 8{,}42 \cdot 10^{-3} \, \mathrm{J} = 6{,}22 \, \mathrm{MJ}.$$

2.4.4. Ostwaldsches Verdünnungsgesetz und wechselseitige Beeinflussung von Dissoziationsgleichgewichten

Einer Lösung von 0,1 mol/l Essigsäure (Dissoziationskonstante $K_1 = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$ kmol m^{-3}) werden 0,05 mol/l Benzoesäure ($K_2 = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ kmol m^{-3}) zugesetzt. Bestimmen Sie das Dissoziationsgleichgewicht vor und nach Zusetzen der zweiten Säure.

Lösung:

Die Säuren dissoziieren in der Lösung entsprechend der Formel

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-. \tag{1}$$

Es bezeichne $\alpha^{(i)}$ $(i = 1, 2)$ den Dissoziationsgrad der Säure, d. h. die Masse der dissoziierten Moleküle im Verhältnis zur Masse der ursprünglich vorhandenen. $n^{(i)}$ gebe die Konzentration in kmol m^{-3} bzw. mol l^{-1} an. Nach dem Massenwirkunggesetz gilt

$$\frac{n_{A^+}^{(i)} \, n_{B^-}^{(i)}}{n_{AB}^{(i)}} = K^{(i)} \qquad (i = 1, 2). \tag{2}$$

Wegen

$$n_{A^+}^{(i)} = n_{B^-}^{(i)} = \alpha^{(i)} n^{(i)}, \qquad n_{AB}^{(i)} = (1 - \alpha^{(i)}) \, n^{(i)} \tag{3}$$

folgt aus (2) das

$$\text{OSTWALDsche Verdünnungsgesetz } \frac{\alpha^{(i)2}}{1-\alpha^{(i)}}\, n^{(i)} = K^{(i)} . \tag{4}$$

Wie man hieraus erkennt, muß der Dissoziationsgrad $\alpha^{(i)}$ gegen eins streben, wenn sich $n^{(i)}$ dem Wert Null nähert. Für hinreichend **starke Verdünnung** tritt also **vollständige Dissoziation** ein. Im vorliegenden Fall ist $K^{(i)} \ll n^{(i)}$ und damit $\alpha^{(i)} \ll 1$, weshalb man den Dissoziationsgrad genähert durch

$$\alpha^{(i)} = \sqrt{\frac{K^{(i)}}{n^{(i)}}} \tag{5}$$

ausdrücken kann.
Für die Essigsäurelösung ergibt sich mit den vorliegenden Zahlen

$$\alpha^{(1)} = \sqrt{\frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{0{,}1}} = 1{,}36 \cdot 10^{-2},$$

für die Benzoesäure

$$\alpha^{(2)} = \sqrt{\frac{6{,}5 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}.$$

Sind in der Lösung beide Säuren vorhanden, so ändern sich ihre Dissoziationsgrade. Sie seien mit $\beta^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$ bezeichnet. Bei der Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes ist die gesamte Wasserstoffionenkonzentration zu berücksichtigen, und man erhält die beiden Gleichungen

$$\frac{(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, n^{(1)}\beta^{(1)}}{n^{(1)}(1-\beta^{(1)})} = K^{(1)}, \tag{6a}$$

$$\frac{(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, n^{(2)}\beta^{(2)}}{n^{(2)}(1-\beta^{(2)})} = K^{(2)}. \tag{6b}$$

Setzt man $\beta^{(1)} \ll 1$, $\beta^{(2)} \ll 1$ voraus, so ergibt sich aus (5) und (6)

$$(n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, \beta^{(1)} = K^{(1)}, \qquad (n^{(1)}\beta^{(1)} + n^{(2)}\beta^{(2)})\, \beta^{(2)} = K^{(2)} \tag{7}$$

und daraus

$$\frac{\beta^{(1)}}{\beta^{(2)}} = \frac{K^{(1)}}{K^{(2)}} . \tag{8}$$

Wir lösen das Gleichungssystem (7) nach $\beta^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$ auf und erhalten

$$\beta^{(1)} = \frac{\alpha^{(1)}}{\sqrt{1 + \frac{n^{(2)}K^{(2)}}{n^{(1)}K^{(1)}}}} = \frac{K^{(1)}}{\sqrt{n^{(1)}K^{(1)} + n^{(2)}K^{(2)}}}, \tag{9}$$

$$\beta^{(2)} = \frac{K^{(2)}}{\sqrt{n^{(1)}K^{(1)} + n^{(2)}K^{(2)}}} . \tag{10}$$

Hieraus erkennt man $\beta^{(i)} < \alpha^{(i)}$. Durch Zugabe einer weiteren Säure wird also die vorhandene in ihrem Dissoziationsgrad zurückgedrängt. Werden die vorliegenden Werte eingesetzt, so

erhält man

$$\beta^{(1)} = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{0{,}1 \cdot 1{,}86 \cdot 10^{-5} + 0{,}05 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-5}}} = 8{,}23 \cdot 10^{-3},$$

$$\beta^{(2)} = \frac{6{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 8{,}23 \cdot 10^{-3}}{1{,}86 \cdot 10^{-5}} = 2{,}88 \cdot 10^{-2}.$$

Die **schwächere Säure** mit dem kleineren Dissoziationsgrad wird **stärker zurückgedrängt** als die stärkere Säure mit dem größeren Dissoziationsgrad. In gleicher Weise verdrängt eine stärkere Säure eine schwächere aus ihrem Salze.

2.4.5. Debye-Radius

Untersuchen Sie die Wirkung eines elektrisch geladenen Teilchens auf seine Umgebung. Wie klingt das Potential der elektrischen Ladung mit zunehmender Entfernung ab?
Welches Potential bildet sich für eine Kochsalzlösung mit 5 g NaCl je Liter Wasser aus?

Lösung:

Die elektrischen Kräfte sind bei der Bestimmung der Zustandsgrößen zu berücksichtigen. Es liegt ein **starker** Elektrolyt vor. Wir setzen voraus, daß die Lösung so weit verdünnt ist, daß die NaCl-Moleküle vollständig in Na^+-Ionen und in Cl^--Ionen zerfallen. Zwischen den Ionen bestehen elektrische Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Gegenüber der inneren Energie für neutrale Gasmoleküle tritt bei Ionen infolgedessen noch ein elektrischer Anteil hinzu.
Wir betrachten die Umgebung eines positiv geladenen Teilchens und bilden für jedes Raumelement das zeitliche Mittel der hierin auftretenden Ionen. Dabei wird man in der Umgebung der positiven Ladung ein häufigeres Auftreten negativer Ladung registrieren. Von der **zeitlichen** Mittelwertbildung gehen wir zur **räumlichen** über und ersetzen die unstetig verteilten Elementarladungen durch eine stetige räumliche Ladungsverteilung. Dabei verfahren wir wie folgt: Das positive Ion erzeugt um sich herum ein elektrisches Feld mit dem Potential ψ. Ein Teilchen mit der Ladung Ze^- besitzt in diesem Feld die potentielle Energie $Ze^-\psi$. Nach dem Gibbsschen Verteilungsgesetz ergibt sich für die Anzahl der Teilchen mit Ladungen Ze^- im Volumen $\mathrm{d}V$

$$\mathrm{d}N_- = C_- \exp\left(-\frac{Ze^-\psi}{kT}\right) \mathrm{d}V \quad (e^- = -e^+ = -e). \tag{1}$$

Ebenso erhält man für die Anzahl der Teilchen mit Ladungen Ze^+

$$\mathrm{d}N_+ = C_+ \exp\left(-\frac{Ze^+\psi}{kT}\right) \mathrm{d}V. \tag{2}$$

Für $\psi \to 0$ muß sich gleichmäßige Verteilung ergeben. Daraus erhält man

$$C_- = \lim_{\psi \to 0} \frac{\mathrm{d}N_-}{\mathrm{d}V}, \qquad C_+ = \lim_{\psi \to 0} \frac{\mathrm{d}N_+}{\mathrm{d}V}. \tag{3}$$

Bei nur einer Sorte positiver und negativer Teilchen kann man demzufolge

$$C_- = C_+ = N_-/V = N_+/V = N/V \tag{4}$$

setzen, wobei N die Anzahl der elektrisch geladenen Teilchen einer Ionenart bezeichnet. Die Lösung als Ganzes ist elektrisch neutral. Als **Raumladungsdichte** ϱ an einer Stelle mit dem Potential ψ ergibt sich

$$\varrho = \frac{\mathrm{d}N_+ - \mathrm{d}N_-}{\mathrm{d}V} Ze = -\frac{2NZe}{V} \sinh \frac{Ze\psi}{kT}. \tag{5}$$

Zwischen der Ladungsdichte ϱ und dem Potential ψ besteht die **Poissonsche Differentialgleichung**

$$\triangle\psi = -\frac{\varrho}{\varepsilon}, \tag{6}$$

wobei ε die Dielektrizitätskonstante bezeichnet, die in der Form $\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{rel}}\varepsilon_0$ geschrieben werden kann. Für Vakuum ist $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ A s/V m. Die relative Dielektrizität beträgt für verdünnte Lösungen $\varepsilon_{\mathrm{rel}} = 88$. $\triangle$ kennzeichnet den LAPLACE-Operator. Wir setzen (5) in (6) ein und erhalten

$$\triangle\psi = \frac{2NZe}{V\varepsilon} \sinh \frac{Ze\psi}{kT}. \tag{7}$$

Unter der Voraussetzung

$$\frac{Ze\psi}{kT} \ll 1 \tag{8}$$

kann man genähert $\frac{Ze}{kT} = \sinh \frac{Ze}{kT}$ setzen. Damit ergibt sich im kugelsymmetrischen Fall aus (6) und (7)

$$\triangle\psi = \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}r^2} + \frac{r}{2}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r} = \frac{2NZe^2\psi}{\varepsilon VkT} = \frac{\psi}{D^2}. \tag{9}$$

Die Größe

$$\boxed{D = \sqrt{\frac{\varepsilon kTV}{Z^2e^2 2N}}} \tag{10}$$

hat die Dimension einer Länge. Sie wird als **Debye-Hückel-Radius** oder auch kurz als **Debye-Länge** bezeichnet. $2N$ gibt die Gesamtanzahl der vorhandenen Ionen im Volumen V an.
Als allgemeine Lösung der Differentialgleichung (9) folgt

$$\psi = A\,\frac{\exp\left(-\frac{r}{D}\right)}{r} + B\,\frac{\exp\left(+\frac{r}{D}\right)}{r}. \tag{11}$$

Der Koeffizient B muß den Wert Null haben, da sich sonst mit zunehmender Entfernung ein über alle Grenzen wachsendes Potential ergibt. Den Koeffizienten A bestimmen wir aus der Forderung, daß sich für kleine Werte r das COULOMBsche Potential ergeben muß. Das führt auf

$$A = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon}. \tag{12}$$

Wir schreiben daher als Lösung der Gleichung (9)

$$\psi = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon r} \exp\left(-\frac{r}{D}\right). \tag{13}$$

Für Entfernungen $r \gg D$ klingt das Potential sehr rasch ab. Die um das betrachtete positive Ion sich ausbildende Wolke negativer Ladungen bewirkt somit für Entfernungen, die größer als die DEBYE-Länge sind, eine Abschirmung der positiven Ladung (vgl. Bild 2.4.1).
Im vorliegenden Fall ergibt sich aus der Masse der gelösten Substanz für die Teilchenanzahl bei vollständiger Dissoziation

$$N = \frac{mN_{\mathrm{A}}}{M_{\mathrm{r}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}{58{,}5}\ \mathrm{l}^{-1} = 5{,}15 \cdot 10^{22}\,\mathrm{l}^{-1}.$$

Damit erhält man aus (10) den Wert

$$D = \sqrt{\frac{8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot 88 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 10^{-3}}{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 2 \cdot 5{,}15 \cdot 10^{22}}}\ \mathrm{m} = 1{,}11 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}.$$

Setzt man $r = D$ in (8) ein, so folgt mit der Lösung (13), wenn man $Z = 1$ berücksichtigt,

$$\frac{Ze\psi(D)}{kT} = \frac{e^2 \exp(-1)}{4\pi\varepsilon DkT} = \frac{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 0{,}368}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 88 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}$$
$$= 0{,}21.$$

Die Bedingung (8) ist also im vorliegenden Fall für Felduntersuchungen mit Werten $r > D$ erfüllt.

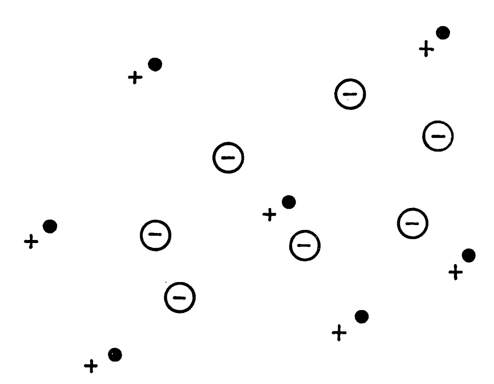


Bild 2.4.1. Abschirmung einer Ladung

2.4.6. Lösungsdruck eines starken Elektrolyten

Bei der Aufstellung der thermodynamischen Zustandsfunktionen für einen starken Elektrolyten hat man die elektrischen Kräfte zwischen den dissoziierten Teilchen zu berücksichtigen. Berechnen Sie auf dieser Grundlage den Lösungsdruck für eine Lösung aus 5 g/l NaCl und 10 g/l Na_2SO_4.

Lösung:

Zu den für elektrisch neutrale Teilchen berechneten Zustandsgrößen tritt bei elektrisch geladenen Teilchen in Lösung ein elektrisches Zusatzglied hinzu. Wir schreiben daher für die freie Energie der Ionen

$$F = F_{\mathrm{id}} + F_{\mathrm{el}}. \tag{1}$$

Für F ergibt sich nach (1.2./10) aus $F = U - TS$ und $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ die Differentialgleichung

$$F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = U. \tag{2}$$

Sie ist für F_{id} erfüllt. Daher muß sie auch für F_{el} gelten. Die homogene Gleichung mit $U = 0$ hat die Lösung

$$F_{\mathrm{el}}^0 = aT.$$

Zur Lösung der inhomogenen Gleichung variieren wir die Konstante $a = a(T)$ und erhalten

$$-T^2 \frac{\mathrm{d}a(T)}{\mathrm{d}T} = U_{\mathrm{el}} \quad \text{bzw.} \quad a = -\int \frac{U_{\mathrm{el}}}{T^2} \mathrm{d}T. \tag{3}$$

Damit folgt für den **elektrischen Anteil der freien Energie**

$$F_{\mathrm{el}} = -T \int \frac{U_{\mathrm{el}}}{T^2} \mathrm{d}T. \tag{4}$$

Um den elektrischen Anteil der inneren Energie eines Ionengases zu berechnen, verwenden wir die Formel (2.4.5./13) für das Potential in der Umgebung einer positiven Ladung

$$\psi = \psi_+ + \psi_- = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon r} \exp\left(-\frac{r}{D}\right) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon r} - \frac{Ze}{4\pi\varepsilon r}\left[1 - \exp\left(-\frac{r}{D}\right)\right]. \tag{5}$$

Der erste Summand in (5) stammt von der Ladung Ze des Ions im Mittelpunkt, der zweite Summand von der um das betrachtete Ion gebildeten Ansammlung negativer Ladungen. An der Stelle des herausgegriffenen positiven Ions erzeugt die Ionenwolke nach (5) das Potential

$$\psi_-(0) = \lim_{r \to 0} \frac{Ze}{4\pi\varepsilon r}\left[1 - \exp\left(-\frac{r}{D}\right)\right] = -\frac{Ze}{4\pi\varepsilon D}. \tag{6}$$

Es gibt die aufzuwendende Energie an, um eine Ladung der Stärke eins aus dem Unendlichen an die Stelle des positiven Ions zu bringen, wenn dieses dort nicht vorhanden ist. Das positive Ion der Ladung Ze^+ besitzt demzufolge die Energie

$$Ze^+\psi(0) = -\frac{Z^2e^2}{4\pi\varepsilon D}. \tag{7}$$

Den gleichen Wert erhält man für ein herausgegriffenes negatives Ion. Für die elektrische Energie sämtlicher Ionen im Volumen V ergibt sich

$$U_{\mathrm{el}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2 \sum N_i Z_i^2}{4\pi\varepsilon D}. \tag{8}$$

Die Summierung ist über sämtliche Ionenarten zu erstrecken. Dabei ist zu beachten, daß jedes Ion einmal als herausgegriffenes Teilchen, einmal als Bestandteil der Abschirmung gezählt wird. Diese paarweise Wechselwirkung bedingt den Faktor 1/2.
Bezüglich der Debye-Länge hat man davon auszugehen, daß die Poissonsche Gleichung auf die Beziehung

$$\triangle\psi - \frac{1}{D^2}\psi = 0 \tag{9}$$

führt, wobei

$$D = \frac{\sqrt{\varepsilon V k T}}{e} \frac{1}{\sqrt{\sum_i N_i Z_i^2}} \tag{10}$$

als **Debye-Länge des Systems** zu bezeichnen ist. Als elektrischen Anteil der freien Energie erhält man somit aus (4)

$$\boxed{F_{\mathrm{el}} = \frac{e\left(\sum_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{8\pi\sqrt{\varepsilon^3 V k}} T \int \frac{\mathrm{d}T}{T^{\frac{5}{2}}} = -\frac{e^3}{12\pi} \frac{\left(\sum_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\varepsilon^3 V k T}} + C = -\frac{e^2 \sum_i N_i Z_i^2}{12\pi\varepsilon D} + C}. \tag{11}$$

C bezeichnet die Integrationskonstante. Aus (11) lassen sich die elektrischen Zusatzglieder sämtlicher thermodynamischen Größen der Lösung eines Elektrolyten bestimmen. Für die Druckkorrektur infolge der elektrischen Wechselwirkung folgt

$$p_{\mathrm{el}} = -\left(\frac{\partial F_{\mathrm{el}}}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{24\pi} \frac{e^2 \left(\sum\limits_i N_i Z_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\varepsilon^3 V^3 kT}}\,. \tag{12}$$

Den osmotischen Druck von $\sum\limits_i N_i$ Teilchen, die elektrisch neutral sind, erhält man nach (2.4.3./6). Damit folgt bei Ionen mit den Konzentrationen N_i/V und den Ladungen $Z_i e$, wobei die Ladungszahlen Z_i positiv oder negativ sein können,

$$p = kT \frac{\sum\limits_i N_i}{V} - \frac{1}{24\pi} \left(\frac{e^2 \sum\limits_i N_i Z_i^2}{\varepsilon V kT}\right)^{\frac{3}{2}}. \tag{13}$$

Bei vollständiger Dissoziation ergeben sich aus 5 g NaCl und 10 g Na_2SO_4

$$13{,}63 \cdot 10^{22}\ \text{Na-}, \qquad 5{,}15 \cdot 10^{22}\ \text{Cl-}, \qquad 4{,}24 \cdot 10^{22}\ \text{SO}_4\text{-Ionen}.$$

Beachtet man, daß jedes SO_4-Ion zwei Elementarladungen trägt, so ergibt sich

$$\sum_i N_i Z_i^2 = 3{,}68 \cdot 10^{23}.$$

Damit erhält man für den Lösungsdruck der Ionen

$$p = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \left\{\frac{2{,}30 \cdot 10^{23}}{10^{-3}} - \frac{1}{24 \cdot 3{,}14} \left[\frac{(1{,}60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 3{,}57 \cdot 10^{23}}{88 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right]^{\frac{3}{2}}\right\} \text{Pa} = 679\,\text{kPa}.$$

Die Dissoziation bedingt eine Erhöhung des osmotischen Druckes, da gegenüber neutralen Teilchen jedes Ion als selbständiges Mikroteilchen zu behandeln ist. Gleichzeitig bewirken die elektrischen Kräfte eine Reduzierung des Druckes. Mit zunehmender Konzentration erhöht sich die Bedeutung des elektrischen Zusatzgliedes, da dieses proportional $(N/V)^{3/2}$ wächst, während sich der osmotische Druck linear mit der Konzentration verändert.

2.4.7. Osmotischer Druck in der Blutflüssigkeit

Im Inneren roter Blutkörperchen herrscht ein Druck von 800 kPa. Berechnen Sie, welche Masse Kochsalz einem Liter reinen Wassers zuzusetzen ist, wenn die Lösung in die Adern eines Patienten gefüllt wird. Die Temperatur betrage 37 °C, die relative Molekülmasse des Kochsalzes $M_r = 58{,}45$.

Lösung:

Die Kochsalzlösung muß einen osmotischen Druck besitzen, der zusammen mit dem Außendruck 100 kPa dem Innendruck der Blutkörperchen das Gleichgewicht hält. Es ist also ein osmotischer Druck von 700 kPa zu fordern.

Bei einer Kochsalzlösung ist die Rechnung nach der Theorie starker Elektrolyte durchzuführen. Die Rechnung nach dem van't-Hoffschen Gesetz für neutrale Substanzen ergibt einen zu großen Wert der erforderlichen Kochsalzmenge. Entsprechend (2.4.6./13) erhalten

wir dagegen für eine Substanz, die in zwei Arten einwertiger Ionen dissoziiert,

$$p = \frac{2n'RT}{V}\left[1 - \frac{\sqrt{N_A}}{24\pi}\frac{e^3\sqrt{2n'}}{(\varepsilon VkT)^{\frac{3}{2}}}\right]. \qquad (1)$$

n' gibt die Stoffmenge NaCl je Liter an.
Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$700 \cdot 10^3 = 2n' \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 310\left[1 - 0{,}265\sqrt{\frac{273}{310}\,2n'}\right],$$

bzw. ausgerechnet und $m' = M_r n' = 58{,}45\, n'$ eingeführt,

$$0{,}126m'\left(1 - 0{,}0460\sqrt{m'}\right) = 1\,. \qquad (2)$$

m' gibt den Zahlenwert der Masse des gelösten Kochsalzes in g/l an.
Gleichung (2) hat die Lösung $m' = 9{,}2$. Der für die medizinische Behandlung verbindliche Wert beträgt 8,9 g dm^{-3}.



Aufgaben

A 2.4.1. Berechnen Sie die Gefrierpunkterniedrigung bei der Lösung von $m = 20$ g Anilin ($M_S = 93{,}06$) in 1 dm^3 Methanol.

A 2.4.2. Berechnen Sie die Erniedrigung des Dampfdruckes bei 100 °C infolge der Lösung von 100 g Traubenzucker in 1 dm^3 Wasser ($M_S = 180$).

A 2.4.3. Eine **Legierung** aus Magnesium und Silber beginnt bei $T = 905$ K unter Ausscheidung reinen Magnesiums zu erstarren. Die Schmelzwärme des reinen Magnesiums beträgt 195 kJ kg^{-1}. Der Erstarrungspunkt liegt bei $T_E = 922$ K. Bestimmen Sie den Massenanteil des Silbers in der Legierung. ($A_{Mg} = 24{,}32$, $A_{Ag} = 107{,}9$)

A 2.4.4. Bei 101,3 kPa und 0 °C beträgt die Löslichkeit von Stickstoff in Wasser 28,8 mg dm^{-3}, bei 20 °C 16,4 mg dm^{-3}. Berechnen Sie daraus die Lösungsenergie beim Lösen von 1 kmol Stickstoff bei 0 °C.

A 2.4.5. Berechnen Sie den osmotischen Druck für eine Salzsäurelösung der Konzentration 0,05 kmol m^{-3} bei 20 °C. Wie groß ist die Korrektur infolge der elektrischen Kräfte zwischen den Teilchen?

A 2.4.6. Welche Wassermenge ist erforderlich, um 1 kmol Stickstoff bei 0 °C und 10,13 kPa zu lösen?

A 2.4.7. Berechnen Sie den maximalen osmotischen Druck infolge der Lösung von Stickstoff bei 0 °C und 101,3 kPa.

A 2.4.8. In welcher maximalen Konzentration ist Stickstoff in Wasser bei 0 °C und 101,3 kPa löslich?

A 2.4.9. Ein Liter Wasser von 100 °C enthält 50 g Zucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) gelöst. Welche minimale Arbeit ist zu leisten, um die Konzentration der Lösung zu verdoppeln? ($M_{Zü} = 342$)

A 2.4.10. Wie groß ist die Anzahl der Wasserstoffionen je Liter Wasser bei 0 °C? Für die Gleichgewichtskonstante ist $\lg K_{(H_2O)} = -14{,}94$ zu setzen.

A 2.4.11. Welche Konzentration muß Ameisensäure ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ kmol m^{-3}) haben, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen denselben Wert haben soll wie eine 0,05molare Benzoesäure ($K = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$ kmol m^{-3})?

A 2.4.12. Berechnen Sie den pH-Wert für eine 0,05normale Lösung Natriumacetat. Wie groß ist der **Hydrolysegrad** (Anteil der in die undissoziierte Form überführten Teilchen des schwächeren Elektrolyten, d. h. n_{OH}/n)? Die Dissoziationskonstante der Essigsäure hat den Wert $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ kmol m^{-3}, $K_{H_2O} = 10^{-14}$ kmol m^{-3}.

A 2.4.13. In welcher Stärke hat man Kaliumcyanid zu lösen, um eine Rotfärbung von Phenolphthalein ($pH > 10$) zu bewirken? ($K = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$ kmol m^{-3})

A 2.4.14. Stellen Sie eine Tabelle auf über den Hydrolysegrad für die Konzentrationen 1, 0,1, 0,01, 0,001 und die Werte $K = 10^{-5}$, 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9} kmol m^{-3}.

A 2.4.15. Berechnen Sie die Debye-Länge für ein Plasma mit der Elektronenkonzentration $N/V = 10^{24}$ m^{-3} bei 10^7 K.

A 2.4.16. Berechnen Sie den Gefrierpunkt von Wasser mit 38 g/l Salzgehalt ($M_r = 60$).

A 2.4.17. Wie groß ist die Debye-Länge für eine Lösung aus 8 g/l NaCl und 30 g/l $CaCl_2$ bei 20 °C?

A 2.4.18. Wie groß ist der osmotische Druck in Wasser mit 12 g/l Salzgehalt bei 20 °C ($M_r = 60$)?

A 2.4.19. Auf welche Ungleichung führt die Forderung, daß das elektrische Potential der Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Teilchen klein gegen die thermische Energie sein soll?

A 2.4.20. Stellen Sie die Formel für die umgesetzte Wärmeenergie bei der Lösung von δN Molekülen eines Stoffes unter konstantem Volumen auf.

A 2.4.21. Bei physiologischen Untersuchungen wird häufig einer Lösung eine kleine, aber genau festgelegte Konzentration von H- oder OH-Ionen zugesetzt. Hierfür verwendet man hydrolysierende Salze (starke Säure und schwache Base oder umgekehrt). Eine derartige **Pufferlösung** kann in ihrer Konzentration sehr hoch gewählt werden und ist daher gegen äußere Störungen unempfindlich.
Berechnen Sie die Konzentration der OH-Ionen für die Lösung von 0,1 mol/l Kaliumphenolat ($K = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ kmol m^{-3}). Wie groß ist der pH-Wert?

A 2.4.22. Einem Liter Wasser werden 15 g Kochsalz zugesetzt ($M_r = 58{,}45$). Berechnen Sie für diesen starken Elektrolyten die Gefrierpunkterniedrigung und vergleichen Sie diese mit dem Ergebnis für nichtdissoziierende Substanzen.

3. Thermodynamik irreversibler Prozesse

3.1. Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse

E Einführung

Mathematische Grundlagen

Im folgenden werden wichtige mathematische Grundlagen zur Darstellung irreversibler Prozesse ohne mathematische Ableitung zusammengestellt.

Gradient

In der skalaren Ortsfunktion $\Phi = \Phi(\boldsymbol{r})$ charakterisiert

$$\boldsymbol{r} = x_1\boldsymbol{i}_1 + x_2\boldsymbol{i}_2 + x_3\boldsymbol{i}_3 \tag{1}$$

den Ortsvektor. $\boldsymbol{i}_1$, $\boldsymbol{i}_2$, $\boldsymbol{i}_3$ kennzeichnen drei zueinander senkrecht stehende Einheitsvektoren.

Die **Niveau-** bzw. **Äquipotentialflächen** geben die Gesamtheit der Punkte $\boldsymbol{r}$ an, für die die Gleichung

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = \Phi_0 \tag{2}$$

erfüllt ist.

Der Gradient einer skalaren Ortsfunktion ist ein Vektor. Er gibt für den betrachteten Raumpunkt die Änderung der skalaren Ortsfunktion in Richtung $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ ihres größten Wachstums an, steht also auf der Niveaufläche senkrecht (vgl. Bild 3.1.1):

$$\mathrm{d}\Phi = \operatorname{grad}\Phi \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} \text{ bzw. formal als Division durch } \mathrm{d}\boldsymbol{r} \quad \boxed{\operatorname{grad}\Phi = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}} \tag{3}$$

geschrieben. In Cartesischen Koordinaten gilt

$$\operatorname{grad}\Phi = \left(\boldsymbol{e}\frac{\partial}{\partial x_1} + \boldsymbol{e}_2\frac{\partial}{\partial x_2} + \boldsymbol{e}_3\frac{\partial}{\partial x_3}\right)\Phi. \tag{4}$$

Führt man den **Nabla-Operator**

$$\nabla = \boldsymbol{e}_1\frac{\partial}{\partial x_1} + \boldsymbol{e}_2\frac{\partial}{\partial x_2} + \boldsymbol{e}_3\frac{\partial}{\partial x_3} \tag{5}$$

ein, so kann man (4) in der Form

$$\operatorname{grad} \Phi = \nabla \Phi \tag{4a}$$

darstellen.

Der Nabla-Operator kann als Vektor aufgefaßt werden.

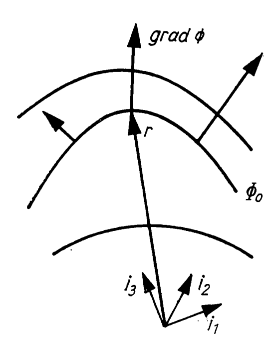


Bild 3.1.1. Gradient und Äquipotentialflächen einer skalaren Ortsfunktion

Divergenz

Der Strom dI durch die differentielle Fläche d$\boldsymbol{A}$ ist gleich

$$\mathrm{d}I = \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A}. \tag{6}$$

$\boldsymbol{J}$ kennzeichnet die Stromdichte, d. h. die Stromstärke (durchgeströmte Menge je Sekunde), bezogen auf die Einheit der Fläche. d$\boldsymbol{A}$ ist ein Vektor, dessen Betrag gleich der Flächengröße ist. Er steht auf der Fläche senkrecht (vgl. Bild 3.1.2).

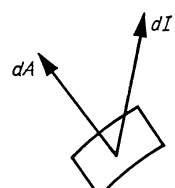


Bild 3.1.2. Strom d$I = \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A}$ durch ein Flächenelement d$\boldsymbol{A}$

Für den Strom I durch eine das Volumen ΔV umschließende Fläche ΔA erhält man

$$\Delta I = \oint_{\Delta A} \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A}. \tag{7}$$

Orientiert man die Flächenvektoren d$\boldsymbol{A}$ derart, daß diese aus dem von ΔA eingeschlossenen Raum ΔV hinausweisen, so ist ΔI positiv, wenn aus ΔV insgesamt Strom ausfließt. Das Verhältnis zwischen dem ausfließenden Strom ΔI und dem eingeschlossenen Volumen ΔV ist für den Grenzfall $\Delta V \to 0$ von der Form des eingeschlossenen Volumens unabhängig.

Als Divergenz der Stromdichte $\boldsymbol{J}$ definiert man den Grenzwert

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J} = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\Delta I}{\Delta V} = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\oint_{\Delta A} \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A}}{\Delta V}. \tag{8}$$

Die Operation der Divergenz wandelt ein Vektorfeld in eine skalare Ortsfunktion um. Durch Integration über ein endliches Volumen V erhält man aus (8) den **Gaußschen Integralsatz**

$$\boxed{\int \operatorname{div} \boldsymbol{J} \, \mathrm{d}V = \oint_{\Delta A} \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A}}. \tag{9}$$

Bezeichnen J_1, J_2, J_3 die Komponenten der Stromdichte $\boldsymbol{J}$ in Cartesischen Koordinaten, so folgt

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J} = \frac{\partial J_1}{\partial x_1} + \frac{\partial J_2}{\partial x_2} + \frac{\partial J_3}{\partial x_3} = \nabla \cdot \boldsymbol{J}. \tag{10}$$

Die Divergenz eines Vektorfeldes ergibt sich formal, indem man den Nabla-Operator skalar mit dem Feldvektor multipliziert.

Tensoren

Tensoren **nullter** Ordnung sind Skalare, die durch nur eine Größe charakterisiert werden. Dazu gehört z. B. die Temperatur T. Vektoren sind Tensoren **erster Ordnung**. Sie werden durch eine einspaltige Matrix gekennzeichnet. So können z. B. die Geschwindigkeit oder der Gradient der Temperatur in Cartesischen Koordinaten in der Form

$$\boldsymbol{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}, \quad \nabla T = \operatorname{grad} T = \begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ \frac{\partial T}{\partial x_2} \\ \frac{\partial T}{\partial x_3} \end{pmatrix}$$

geschrieben werden.
Der Nabla-Operator wird in Cartesischen Koordinaten je nach Anwendung durch die einspaltige Matrix

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \\ \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} \tag{11a}$$

oder die einzeilige Matrix

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} \end{pmatrix} \tag{11b}$$

repräsentiert.
Tensoren **zweiter Ordnung** werden im allgemeinen kurz als Tensoren ohne Angabe der Ordnung bezeichnet und durch **Matrizen**

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \tag{12}$$

charakterisiert. Die Größen a_{ik} heißen Elemente oder Komponenten des Tensors $\boldsymbol{A}$. Ebenso wie Vektoren mehr als drei Komponenten enthalten können, sind Tensoren nicht auf dreimal drei Elemente beschränkt.
Einfachster Tensor ist der Einheitstensor

$$1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad a_{ik} = \delta_{ik}, \tag{13}$$

worin

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases} \tag{13a}$$

das KRONECKER-Symbol bedeutet.
Als **transponierten Tensor** $\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}}$ des Tensors $\boldsymbol{A}$ definiert man den Tensor, der aus $\boldsymbol{A}$ entsteht, wenn man Zeilen und Spalten vertauscht:

$$\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad (a^{\mathrm{T}})_{ik} = a_{ki}. \tag{14}$$

Zwei **Vektoren** $\boldsymbol{b}$ und $\boldsymbol{c}$ bilden das **dyadische** bzw. **unbestimmte Produkt**

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{b} \circ \boldsymbol{c}. \tag{15}$$

Darin bedeutet $\boldsymbol{A}$ einen Tensor mit den Elementen

$$a_{ik} = b_i c_k. \tag{15a}$$

Die dyadische Multiplikation ist im allgemeinen nicht umkehrbar:

$$(a^{\mathrm{T}})_{ik} = c_i b_k \neq b_i c_k. \tag{16}$$

Tensoren, für die

$$\boldsymbol{A}^{\mathrm{T}} = \boldsymbol{A}$$

gilt, heißen **symmetrisch**.
Zwei **Tensoren** werden nach der Regel über die Multiplikation von Matrizen multipliziert. Bezeichnen $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{C}$ zwei Tensoren, b_{ik}, c_{ik} ihre Elemente, so gilt

$$\boxed{\boldsymbol{A} = \boldsymbol{B}\boldsymbol{C} \quad \text{mit} \quad a_k = \sum_i b_{ij} c_{jk}}\,. \tag{17}$$

Die skalare Multiplikation zweier Vektoren $\boldsymbol{b}$ und $\boldsymbol{c}$ ist gemäß

$$\boldsymbol{b}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{b} = (b_1 \; b_2 \; b_3) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = (c_1 \; c_2 \; c_3) \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} = \sum_i b_i c_i \tag{18}$$

als Multiplikation von Tensoren erster Ordnung definiert. Die Multiplikation eines Tensors $\boldsymbol{A}$ mit einem Vektor

$$\boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

ist ebenso wie die Multiplikation zweier Tensoren zweiter Ordnung nicht kommutativ. Es gilt

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{b} = \begin{pmatrix} a_{11}b_1 + a_{12}b_2 + a_{13}b_3 \\ a_{21}b_1 + a_{22}b_2 + a_{23}b_3 \\ a_{31}b_1 + a_{32}b_2 + a_{33}b_3 \end{pmatrix} \neq \boldsymbol{b}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{A}$$

$$= (a_{11}b_1 + a_{21}b_2 + a_{31}b_3 \quad a_{12}b_1 + a_{22}b_2 + a_{32}b_3 \quad a_{13}b_1 + a_{23}b_2 + a_{33}b_3)\,. \tag{19}$$

Die Matrix $\boldsymbol{A}$ kann von links nicht mit der einspaltigen Matrix $\boldsymbol{b}$ nach (17) multipliziert werden.

Als **doppelte Kontraktion** zweier Tensoren $\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{C}$ mit den Elementen b_{ik} und c_{ik} ist die Größe

$$\boxed{\boldsymbol{B} : \boldsymbol{C} = \sum_i \sum_k b_{ik}c_{ki}} \tag{20}$$

definiert. Die doppelte Kontraktion eines Tensors $\boldsymbol{A}$ mit dem Einheitstensor nach (13) ergibt die Spur:

$$\boldsymbol{A} : \mathbf{1} = \sum_i \sum_k a_{ik}\delta_{ik} = \sum_i a_{ii} = \mathrm{sp}\,(\boldsymbol{A})\,. \tag{21}$$

Erweiterung der Begriffe Gradient und Divergenz

Mit Hilfe des Nabla-Operators lassen sich die Begriffe grad und div gegenüber ihrer Ausgangsdefinition erweitern.

Der Gradient kann auf jede Komponente eines Vektors $\boldsymbol{a}(a_1, a_2, a_3)$ angewandt werden. Auf Grund der Definition in Cartesischen Koordinaten

$$(\nabla \boldsymbol{a})_{ik} = (\mathrm{grad}\,\boldsymbol{a})_{ik} = \frac{\partial a_k}{\partial x_i}, \tag{22a}$$

d. h.

$$\boxed{\mathrm{grad}\,\boldsymbol{a} = \nabla \boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} \frac{\partial a_1}{\partial x_1} & \frac{\partial a_2}{\partial x_1} & \frac{\partial a_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial a_1}{\partial x_2} & \frac{\partial a_2}{\partial x_2} & \frac{\partial a_3}{\partial x_2} \\ \frac{\partial a_1}{\partial x_3} & \frac{\partial a_2}{\partial x_3} & \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}}\,. \tag{22}$$

entsteht aus dem Vektorfeld $\boldsymbol{a}$ das Tensorfeld $\nabla \boldsymbol{a}$; die Ordnung wird erhöht.

Die Divergenz eines Tensors wird durch skalare Multiplikation mit dem Nabla-Operator definiert:

$$\boxed{\mathrm{div}\,\boldsymbol{A} = \nabla \cdot \boldsymbol{A}}\,. \tag{23}$$

Sie ergibt einen Vektor:

$$(\mathrm{div}\,\boldsymbol{A})_i = \sum_j \frac{\partial a_{ji}}{\partial x_j}. \tag{23a}$$

Durch Anwendung der Operation div erniedrigt sich die Ordnung. Wie durch Ausmultiplizieren unter Anwendung des Nabla-Operators zu beweisen ist, gelten die folgenden Gesetze ($\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ Tensoren, $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ Vektoren, c Skalar):

$$\operatorname{div} c\boldsymbol{b} = c \operatorname{div} \boldsymbol{b} + \boldsymbol{b} \cdot \operatorname{grad} c, \tag{24}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{b}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{b} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{A}^{\mathrm{T}} + \boldsymbol{A} : \operatorname{grad} \boldsymbol{b}, \tag{25}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{a} \circ \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a} \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{b} + \boldsymbol{b} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{a}, \tag{26}$$

$$\operatorname{div} c\boldsymbol{A} = c \operatorname{div} \boldsymbol{A} + (\operatorname{grad} c) \cdot \boldsymbol{A}, \tag{27}$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{A} \circ \boldsymbol{B} = (\boldsymbol{A} \cdot \nabla)\, \boldsymbol{B} + \boldsymbol{B}(\nabla \cdot \boldsymbol{A}). \tag{28}$$

Partielle und substantielle Ableitung nach der Zeit

Die partielle Ableitung einer skalaren oder vektoriellen Größe a oder $\boldsymbol{a}$ nach der Zeit t kennzeichnet ihre zeitliche Änderung an einem feststehenden Ort. Bei Strömungs- und Ausgleichsprozessen interessiert die zeitliche Änderung für einen mit dem strömenden Medium bewegten Punkt. Sie wird durch die substantielle bzw. totale Ableitung nach der Zeit t ausgedrückt, die $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}(t)$ berücksichtigt. Für einen Vektor $\boldsymbol{a}$ ist die substantielle Änderung durch den Satz vom totalen Differential gegeben:

$$\mathrm{d}\boldsymbol{a} = \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial t}\, \mathrm{d}t + \sum_i \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial x_i}\, \mathrm{d}x_i \tag{29}$$

mit $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$.
Der erste Summand gibt die Änderung mit der Zeit für den feststehenden Raumpunkt an. Der zweite Summand kennzeichnet die Änderung innerhalb des Geschwindigkeitsfeldes bei festgehaltener Zeit. Hierfür kann man schreiben

$$\mathrm{d}x_1 \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial x_1} + \mathrm{d}x_2 \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial x_2} + \mathrm{d}x_3 \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial x_3} = (\mathrm{d}\boldsymbol{r} \cdot \nabla)\, \boldsymbol{a}. \tag{30a}$$

Wegen $\boldsymbol{v} = \mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}t$ folgt aus (29)

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{a}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla)\, \boldsymbol{a} \tag{30b}$$

mit

$$\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \cdot \nabla\right) = (\boldsymbol{v} \cdot \nabla) = (\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad}) = v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + v_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + v_3 \frac{\partial}{\partial x_3}. \tag{30c}$$

v_1, v_2, v_3 kennzeichnen die Geschwindigkeitskomponenten der Strömung. Allgemein ergibt sich als Beziehung zwischen den Differentialoperatoren

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla}\,. \tag{30}$$

Physikalische Grundlagen
Gegenstand und Methodik der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse untersucht Vorgänge in Systemen, die sich **nicht im thermodynamischen Gleichgewicht** befinden. Beispiele für irreversible Prozesse sind der Temperaturausgleich, der Konzentrationsausgleich durch Diffusion, die innere Reibung, die chemische Stoffumwandlung.

Für die Beschreibung irreversibler Prozesse, z. B. für den Wärmeausgleich zwischen zwei Punkten unterschiedlicher Temperatur, sind räumlich und zeitlich variable Zustandsfunktionen einzuführen. In der Thermodynamik der Gleichgewichtszustände werden die extensiven Zustandsgrößen einem System als Ganzes zugeordnet, nicht jedoch einzelnen Punkten. Der Übergang zur Thermodynamik irreversibler Prozesse erfolgt durch Unterteilung des Systems in **Teilsysteme**. Ein Teilsystem muß einerseits so klein sein, daß seine einzelnen Punkte in ihren Eigenschaften und Zuständen nicht merklich voneinander abweichen. Es muß andererseits noch so groß sein, daß statistische Gesetze gelten, d. h. atomistische Effekte nicht hervortreten.

Entropieproduktion

Die Zustandsgrößen der Energie und die Entropie sind in der Regel auf die Masseeinheit bezogen. Bei irreversiblen Prozessen, bei denen sowohl Stoff- als auch Energieaustausch stattfinden kann, ist es dagegen zweckmäßig, die **Entropieänderung** auf die **Volumeneinheit** zu beziehen. Gibt S' die Entropie je Volumeneinheit, d. h. in $\mathrm{J\,K^{-1}\,m^{-3}}$ an, so kennzeichnet

$$\sigma_S = \frac{\partial S'}{\partial t} \tag{31}$$

die Entropiezunahme je Kubikmeter und je Sekunde. Aus der spezifischen Entropie in $\mathrm{J\,K^{-1}\,kg^{-1}}$ folgt die auf 1 $\mathrm{m^3}$ und 1 s bezogene Entropiezunahme gemäß

$$\boxed{\sigma_S = \frac{\partial \varrho S}{\partial t}}\,. \tag{32}$$

Darin gibt ϱ die Massedichte an.
Bei jeder Zustandsänderung kann die Entropieänderung $\mathrm{d}S$ eines Systems additiv in einen Anteil $\mathrm{d_e}S$ zerlegt werden, der sich auf Grund des **Stoff- und Energieaustauschs mit der Umgebung** ergibt, und in einen Anteil $\mathrm{d_i}S$, der auf **innere Prozesse**, z. B. auf chemische Reaktionen oder Temperaturausgleich, zurückzuführen ist:

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d_e}S + \mathrm{d_i}S\,. \tag{33}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz gilt stets

$$\mathrm{d_i}S \geqq 0 \tag{34}$$

mit dem Gleichheitszeichen für Gleichgewichtsprozesse, dem Größerzeichen für alle realen Prozesse. $\mathrm{d_e}S$ kennzeichnet zu- oder abströmende Entropie.
Für abgeschlossene Systeme gilt $\mathrm{d_e}S = 0$ und damit

$$(\mathrm{d}S)_{\text{abgeschl.}} = (\mathrm{d_i}S)_{\text{abgeschl.}} \geqq 0\,. \tag{35}$$

Die Größe

$$\boxed{\sigma_{iS} = \left(\frac{\partial_i S'}{\partial t}\right) = \frac{\partial_i \varrho S}{\partial t}} \tag{36}$$

gibt die auf die Volumen- und Zeiteinheit bezogene Entropiezunahme in einem Gebiet durch innere Prozesse an. Diese Größe heißt **Quelldichte der Entropie** bzw. **Entropieproduktion.**

Entropiestromdichte

Um die durch Strömungs- und Austauschprozesse bewirkte Entropieänderung zu erfassen, wird die **Entropiestromdichte** $\boldsymbol{J}_S$ eingeführt. Sie gibt die durch eine Fläche A fließende Entropie, bezogen auf die Zeit- und Flächeneinheit, an. Kennzeichnet σ_{eS} die Entropiezunahme durch Austauschprozesse, bezogen auf die Volumen- und Zeiteinheit, so besteht für ein Volumen V mit der Oberfläche A die Beziehung

$$\oint_A \boldsymbol{J}_S \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A} = -\int_V \sigma_{eS} \, \mathrm{d}V. \tag{37}$$

Der Vektor $\mathrm{d}\boldsymbol{A}$ weist aus dem Gebiet V heraus, d. h., abfließende Entropie bewirkt in V Entropieabnahme oder negativen Entropiezuwachs. Mit Hilfe des GAUSSschen Satzes (9) erhält man aus (37)

$$\int_V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_S \, \mathrm{d}V = -\int_V \sigma_{eS} \, \mathrm{d}V$$

und damit aus dem Vergleich der Integranden und auf Grund der Definition (32)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \varrho S\right)_{\text{Str.}} = \frac{\partial_e \varrho S}{\partial t} = \sigma_{eS} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_S. \tag{38}$$

Bilanzgleichung der Entropie

Für die Entropiezunahme

$$\sigma_S = \sigma_{eS} + \sigma_{iS} \tag{39}$$

bei irreversiblen Prozessen in einem nichtabgeschlossenen System folgt auf Grund der Definitionsgleichung (32), der Zerlegung (31) und der Definition der Entropiestromdichte $\boldsymbol{J}_S$

$$\boxed{\sigma_S = \frac{\partial}{\partial t} \varrho S = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_S + \sigma_{iS}}. \tag{40}$$

Darin gibt σ_S die Entropiezunahme je Kubikmeter und je Sekunde an; σ_{iS} kennzeichnet in der gleichen Weise die Entropieproduktion, die allein durch innere Prozesse erfolgt. S bedeutet die Entropie je Kilogramm, ϱ die Masse je Kubikmeter, $\boldsymbol{J}_S$ die strömende Entropie je Quadratmeter und je Sekunde.

Gibbssche Fundamentalgleichung und Bilanzgleichung der Entropie

In einem homogenen thermodynamischen System aus k verschiedenen Komponenten besteht nach (2.2./5) für die i-te Komponente die Gleichung

$$T \, \mathrm{d}S_i = \mathrm{d}U_i + p \, \mathrm{d}V_i - \mu_i \, \mathrm{d}N_i. \tag{41}$$

Darin bedeutet V_i das beim Druck p eingenommene Volumen der i-ten Komponente, U_i die innere Energie, S_i die Entropie, N_i die Anzahl der Teilchen, μ_i das chemische Potential. Durch Summierung über alle k Komponenten folgt hieraus

$$\boxed{T \, \mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p \, \mathrm{d}V - \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, \mathrm{d}N_i} \tag{42}$$

mit

$$\sum_{i=1}^{k} V_i = V, \quad \sum_{i=1}^{k} U_i = U, \quad \sum_{i=1}^{k} S_i = S. \tag{42a}$$

(42) heißt **Gibbssche Fundamentalgleichung.**
Bei jedem irreversiblen Prozeß ist der Energiesatz erfüllt. Aus diesem kann die Bilanzgleichung der inneren Energie aufgestellt werden (vgl. 3.1.9.). Für jede Komponente besteht ferner eine Massebilanzgleichung (vgl. 3.1.3.). Setzt man die sich daraus ergebenden Ausdrücke für $\mathrm{d}U_i$ und $\mathrm{d}N_i$ ($i = 1, \ldots, k$) in die GIBBSsche Fundamentalgleichung (42) ein, so folgt die **Bilanzgleichung der Entropie.** Aus dieser wird die Entropieproduktion gemäß (40) bestimmt.



Probleme

3.1.1. Bilanzgleichung für skalare Größen

Das Innere einer Kugel mit dem Durchmesser $2R$ enthalte ein Gemisch aus Wasser und Wasserdampf. Die Konzentration des Wasserdampfes nehme zum Zeitpunkt der Beobachtung von der Außenfläche nach dem Mittelpunkt hin nach dem Gesetz

$$\varrho_i = \varrho_i(r) = \varrho_{i0} + \varrho_{i1}\,\mathrm{e}^{-\alpha r}$$

zu. Vom Mittelpunkt aus erfolge eine Strömung kugelförmig nach allen Richtungen mit der Stromdichte

$$\boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{J}_{i0}\,\frac{r_0^4}{r^4}.$$

Dabei sei die Beobachtung auf den Raum

$$r_0 < r < R$$

begrenzt. Der je Raum- und Zeiteinheit neu gebildete Wasserdampf sei durch $\dot{m}_i'$ dargestellt. Stellen Sie die Bilanzgleichung für den Prozeß auf, und zwar nur bezogen auf Wasserdampf (i-te Komponente). Bestimmen Sie die Änderung der Konzentration für einen vorgegebenen Punkt im Abstand r vom Kugelmittelpunkt.
Wie groß ist die Änderung für

$$\varrho_{i0} = 0{,}1\ \mathrm{kg\,m^{-3}},\ \varrho_{i1} = 0{,}05\ \mathrm{kg\,m^{-3}},\ \alpha = 0{,}2\ \mathrm{m^{-1}},\ J_{i0} = 0{,}003\ \mathrm{kg\cdot m^{-2}\,s^{-1}},$$
$$r_0 = 1\ \mathrm{m},\ \dot{m}' = 0{,}001\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,s^{-1}},\ r = 2\ \mathrm{m}?$$

Lösung:

Betrachtet wird eine skalare Größe mit der Raumdichte $c = \varrho_i$, die für das gesamte betrachtete Volumen V den Wert

$$C = \int_V c\,\mathrm{d}V \tag{1}$$

habe. Ihre Änderung erfolgt durch Austausch mit der Umgebung und durch Erzeugung oder Vernichtung. Bezeichnet $\boldsymbol{J}$ die Stromflußdichte (Maßeinheit $\mathrm{C\,m^{-2}\,s^{-1}}$, im vorliegenden Fall $\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}$), so erhält man für die Änderung im gesamten Volumen V

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\int_A \boldsymbol{J}\,\mathrm{d}\boldsymbol{A} + \int_V \mathrm{d}V. \tag{2}$$

A kennzeichnet die Oberfläche.

Das Oberflächenintegral wird nach dem Satz von GAUSS umgeformt (vgl. 3.1./9):

$$\oint_A \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A} = \int_V \operatorname{div} \boldsymbol{J} \, \mathrm{d}V .$$

Setzt man (1) zusammen mit dem GAUSSschen Satz in (2) ein, so ergibt sich

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \int_V \frac{\partial c}{\partial t} \, \mathrm{d}V = -\int_V \operatorname{div} \boldsymbol{J} \, \mathrm{d}V + \int_V \sigma \, \mathrm{d}V , \tag{3}$$

d. h. eine Gleichung mit Integralen, die alle über das Volumen V des Definitionsgebietes zu erstrecken sind. Da dieses beliebig gewählt werden kann, muß die Gleichung auch für die Integranden richtig sein:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J} + \sigma} \, . \tag{4}$$

(4) heißt lokale **Bilanzgleichung**. Sie gilt für jeden Punkt des Definitionsgebietes. σ wird auch als **Quelldichte** bezeichnet. Im vorliegenden Fall erhält man in Kugelkoordinaten (vgl. [4] (1.3./20))

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J}_i = \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{i0} \frac{r_0^4}{r^4} = \frac{1}{r^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \frac{J_{i0} r_0^4}{r^2} = -2 J_{i0} \frac{r_0^4}{r^5} .$$

Damit folgt aus (4), wenn man $\sigma = \dot{m}_i'$ einsetzt,

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{2 J_{i0} r_0^4}{r^5} = \dot{m}_i' ,$$

mit den vorgegebenen Werten

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{r=2\,\mathrm{m}} = \left(-\frac{2 \cdot 0{,}003 \cdot 1}{2^5} + 0{,}001\right) \mathrm{kg\ m^{-3}\ s^{-1}} = 0{,}0008125 \ \mathrm{kg\ m^{-3}\ s^{-1}} .$$

Die Konzentration erhöht sich.

3.1.2. Kontinuitätsgleichung

Beobachtet wird die Strömung eines Gemisches aus Wasser und Wasserdampf, die aus sich vergrößernden Wirbeln besteht. Es treten die folgenden Geschwindigkeitskomponenten auf (in Zylinderkoordinaten):

$$v_r = v_{r0} , \quad v_\varphi = v_{\varphi 0} \frac{r}{r_0} , \quad v_z = v_{z0} .$$

Die Dichte sei in Abhängigkeit von der radialen Zylinderkoordinate zum Zeitpunkt der Beobachtung durch

$$\varrho = \varrho_0 \, \mathrm{e}^{-\alpha r}$$

gegeben, nehme also nach der Zylinderachse hin zu.
Berechnen Sie die partielle und die substantielle zeitliche Änderung für $r = r_0$, bezogen auf ein Kubikmeter.
Es seien die folgenden Daten vorgegeben:

$$\varrho_0 = 1000 \ \mathrm{kg\ m^{-3}}, \ \alpha = 1 \ \mathrm{m^{-1}}, \ v_{r0} = 0{,}1 \ \mathrm{m\ s^{-1}}, \ v_{\varphi 0} = 2 \ \mathrm{m\ s^{-1}}, \ v_z = 10 \ \mathrm{m\ s^{-1}},$$

$$r_0 = 2 \ \mathrm{m}.$$

Lösung:

Wir erfassen die gesamte Masse aus Wasser und Wasserdampf. In der Bilanzgleichung (3.1.1./4) ist daher

$$c = \varrho, \qquad \boldsymbol{J} = \varrho \boldsymbol{v}, \qquad \sigma = 0$$

zu setzen. Die Masse wird in ihrer Gesamtheit betrachtet. Da sie weder vernichtet noch erzeugt wird, ist $\sigma = 0$ zu setzen. Aus (3.1.1./4) folgt damit die **Kontinuitätsgleichung**

$$\boxed{\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho \boldsymbol{v}}\,. \tag{1}$$

Sie gibt die zeitliche Änderung der Massedichte für einen festgehaltenen Raumpunkt an. Nach (1) kann eine lokale zeitliche Änderung der Massedichte nur auftreten, wenn die Divergenz der Flußdichte ϱv nicht verschwindet. Die Massedichte ändert sich, wenn die aus einem Raumelement ausfließende Masse nicht durch einfließende Masse kompensiert wird.
Um die substantielle Änderung, die zeitliche Änderung der Massedichte, für einen bewegten Punkt zu berechnen, benutzen wir (3.1./30):

$$\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} \varrho\,. \tag{2}$$

Setzen wir (1) in (2) ein und wenden (3.1./24) an, so folgt

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} = -\varrho \operatorname{div} \boldsymbol{v}}\,. \tag{3}$$

Eine substantielle Änderung der Massedichte kann nur durch eine von Null verschiedene Divergenz der Konvektionsgeschwindigkeit hervorgerufen werden. Die räumliche Dichteänderung ist nicht maßgeblich.
In Zylinderkoordinaten gilt (vgl. [4] (1.3./19) sowie (1.2./1))

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial v_z}{\partial z}, \tag{4}$$

$$\operatorname{grad} \varrho = \frac{\partial \varrho}{\partial r} \boldsymbol{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \varrho}{\partial \varphi} \boldsymbol{e}_\varphi + \frac{\partial \varrho}{\partial z} \boldsymbol{e}_z\,. \tag{5}$$

Darin bedeuten $\boldsymbol{e}_r$, $\boldsymbol{e}_\varphi$, $\boldsymbol{e}_z$ aufeinander senkrecht stehende Einheitsvektoren in Richtung der indizierten Größen. Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = \frac{1}{r} v_{r0}, \qquad \operatorname{grad} \varrho = -\alpha \varrho \frac{\boldsymbol{r}}{r}$$

und damit

$$\operatorname{div} \varrho \boldsymbol{v} = \varrho \operatorname{div} \boldsymbol{v} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} \varrho = \varrho v_{r0} \left(\frac{1}{r} - \alpha\right).$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)_{r_0 = 2\mathrm{m}} = -1000 \cdot 0{,}1 \cdot \left(\frac{1}{2} - 1\right) \mathrm{kg\ m^{-3}\ s^{-1}} = 50\ \mathrm{mg\ cm^{-3}\ s^{-1}},$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t}\right)_{r_0 = 2\mathrm{m}} = -1000 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}1\ \mathrm{kg\ m^{-3}\ s^{-1}} = -50\ \mathrm{mg\ cm^{-3}\ s^{-1}}.$$

Während die Dichte am festgehaltenen Ort zunimmt, verringert sie sich für den mit der Strömung mitbewegten Punkt.

3.1.3. Divergenz der Bildpunkte des Phasenraumes

Nach den Grundgesetzen der Mechanik befolgen die Moleküle eines Gases die HAMILTONschen Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{\mathrm{d}q_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \tag{1}$$

Darin bezeichnet $H = H(q_1, q_2, \ldots; p_1, p_2, \ldots)$ die HAMILTON-Funktion. Setzt man voraus, daß die auf die Moleküle wirkenden Kräfte ein Potential besitzen, d. h., können die Kräfte aus der potentiellen Energie des Gases abgeleitet werden, so ist die HAMILTON-Funktion mit der Gesamtenergie des Gases identisch (vgl. [9]).
Beweisen Sie auf Grund der HAMILTONschen Gleichungen, daß die Divergenz der Geschwindigkeit für die Bildpunkte der Phasenzustände (vgl. 1.3.) verschwindet. Welche Schlußfolgerungen sind daraus zu ziehen?

Lösung:

Die Kontinuitätsgleichung (3.1.2./1) und die Beziehung zwischen der totalen und der substantiellen zeitlichen Ableitung nach (3.1./30) können allgemein für jede beliebige Anzahl von Dimensionen abgeleitet werden, wenn man die Definition des Nabla-Operators nach (3.1./11) von drei auf mehr Dimensionen erweitert.
Für einen Punkt des Phasenraumes ergeben sich entspr. (3.1./1) der Ortsvektor

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}(q_1, q_2, \ldots; p_1, p_2, \ldots) \tag{2}$$

und der Geschwindigkeitsvektor

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}\left(\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}t}, \ldots; \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}t}, \ldots\right). \tag{3}$$

Die Dichte der Phasenpunkte, d. h. ihre Anzahl in gleich großen Makrozellen $\mathrm{d}\Gamma$ nach (1.3./1), werde durch die Größe ϱ bezeichnet. ϱ und $\boldsymbol{v}$ sind durch die Kontinuitätsgleichung (3.1.2./1) miteinander verknüpft. In einem abgegrenzten Element $\mathrm{d}\Gamma$, das eine Menge Bildpunkte während des Flusses umfaßt, ergibt sich für die zeitliche Dichteänderung der Belegung nach (3.1.2./3)

$$\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} = -\varrho \operatorname{div} \boldsymbol{v}. \tag{4}$$

Für den Phasenraum erhält man nach (3.1./10) als Divergenz der Geschwindigkeit

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \boldsymbol{v} &= \nabla \cdot \boldsymbol{v} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \ldots; \frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \ldots\right) \cdot \left(\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}t}, \ldots; \frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}t}\right).\end{aligned} \tag{5}$$

Nach Ausmultiplizieren folgt

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = \frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial}{\partial q_2}\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}t} + \cdots + \frac{\partial}{\partial p_1}\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial}{\partial p_2}\frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}t} + \cdots. \tag{6}$$

Setzt man hierin die HAMILTONschen Gleichungen (1) ein, so ergibt sich

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = \frac{\partial}{\partial q_1}\frac{\partial H}{\partial p_1} + \frac{\partial}{\partial q_2}\frac{\partial H}{\partial p_2} + \cdots - \frac{\partial}{\partial p_1}\frac{\partial H}{\partial q_1} - \frac{\partial}{\partial p_2}\frac{\partial H}{\partial q_2} - \cdots = 0. \tag{7}$$

Daraus folgt nach (4)

$$\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{8}$$

Die Dichte der Bildpunkte im mitbewegten Raumelement $d\Gamma$ ist konstant. Das bedeutet, die Bildpunkte verhalten sich in ihrer Gesamtheit wie eine inkompressible Flüssigkeit. Auf die Mikrozellen kann daher das **Liouvillesche Theorem** angewandt werden.

3.1.4. Massebilanzgleichung

Ein Gemisch aus Wasserdampf und Wasser ströme senkrecht durch eine kreisrunde Öffnung. Die Strömungsgeschwindigkeit verringere sich, von der Öffnung in Strömungsrichtung fortschreitend, um 10% je Meter. Während der Strömung finde eine Umwandlung von Wasser in Wasserdampf statt.
Stellen Sie für jede der beiden Komponenten die Massebilanzgleichung auf. Wie ändern sich die relativen Konzentrationen $\hat{c}_i$ der beiden Komponenten substantiell in der Mitte der Öffnung, wenn die folgende Daten vorgegeben sind:

Radius der Öffnung $r_0 = 0{,}01$ m, Anfangsdichte im gesamten Raum $\varrho = 250$ kg m^{-3}, relative Konzentrationen im Anfangszustand für den gesamten Raum 20% Dampf ($\hat{c}_1 = 0{,}20$), 80% Wasser ($\hat{c}_2 = 0{,}80$), Umwandlung in Wasserdampf je Kubikmeter und je Sekunde $\dot{m}_1' = -\dot{m}_2' = 1{,}25$ kg m^{-3} s^{-1}, Anfangsgeschwindigkeiten im Zentrum $v_{10} = 15$ m s^{-1}, $v_{20} = 4$ m s^{-1}.

Lösung:

Wir wenden die **lokale Bilanzgleichung** auf die Massedichte ϱ_i der i-ten Komponente an und setzen dementsprechend in (3.1.1./4)

$$c = \varrho_i. \tag{1}$$

Die Stromdichte ist durch

$$\boldsymbol{J}_i = \varrho_i \boldsymbol{v}_i, \tag{2}$$

die Quelldichte durch

$$\sigma_i = \dot{m}_i' \tag{3}$$

gegeben, so daß aus (3.1.1./4) die **Massebilanzgleichung**

$$\boxed{\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \varrho_i \boldsymbol{v}_i + \dot{m}_i'} \tag{4}$$

folgt.
In jedem Punkt des Strömungsfeldes kann eine **mittlere Geschwindigkeit** $\boldsymbol{v}$ gemäß

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\varrho} \sum_i \varrho_i \boldsymbol{v}_i = \sum_i \hat{c}_i \boldsymbol{v}_i \tag{5}$$

definiert werden. Die Größe

$$\hat{c}_i = \frac{\varrho_i}{\varrho} \tag{6a}$$

gibt den Masseanteil der i-ten Komponente an.

$$\varrho = \sum_i \varrho_i \tag{6b}$$

bezeichnet die Massedichte.

Als **konvektiven Anteil** der Stromdichte definiert man

$$\boxed{\boldsymbol{J}_{i\text{K}} = \varrho_i \boldsymbol{v}}\,. \tag{7}$$

Auf die konvektive Strömung überlagert sich die **diffusive Strömung** der einzelnen Komponenten gegen die Gesamtheit der Teilchen. Bezeichnet $\boldsymbol{J}_{i\text{D}}$ die **Dichte der diffusiven Strömung** für die i-te Komponente, so muß

$$\boxed{\boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{J}_{i\text{K}} + \boldsymbol{J}_{i\text{D}}} \tag{8}$$

gelten, woraus für die Dichte des Diffusionsstromes

$$\boxed{\boldsymbol{J}_{i\text{D}} = \varrho_i(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v})} \tag{9}$$

folgt.
Mit Hilfe der Stromdichte $\boldsymbol{J}_{i\text{D}}$ drücken wir die substantielle Änderung der Massedichte aus. Aus (4) folgt mittels der sich aus (3.1./30) ergebenden Beziehung zwischen partieller und substantieller zeitlicher Änderung

$$\frac{\mathrm{d}\varrho_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} \varrho_i \tag{10}$$

und nach Anwendung der Produktregel (3.1./24)

$$\frac{\mathrm{d}\varrho_i}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{i\text{D}} - \varrho_i \operatorname{div} \boldsymbol{v} + \dot{m}_i'. \tag{11}$$

Setzt man darin $\varrho_i = \hat{c}_i \varrho$ ein und berücksichtigt

$$\frac{1}{\varrho} \frac{\mathrm{d}\varrho_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\hat{c}_i}{\mathrm{d}t} + V\hat{c}_i \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t}, \tag{12}$$

worin

$$V = \frac{1}{\varrho} \tag{13}$$

das spezifische Volumen (Maßeinheit $\mathrm{m}^3\,\mathrm{kg}^{-1}$) bezeichnet, so ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}\hat{c}_i}{\mathrm{d}t} = -\hat{c}_i V \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} - V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{i\text{D}} - \hat{c}_i \operatorname{div} \boldsymbol{v} + V\dot{m}_i'. \tag{14}$$

Die Divergenz der mittleren Strömungsgeschwindigkeit kann durch die Kontinuitätsgleichung nach (3.1.2./3) ausgedrückt werden. Damit erhalten wir die **Massebilanzgleichung**

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\hat{c}_i}{\mathrm{d}t} = -V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_i + V\dot{m}_i'}\,. \tag{15}$$

Da nur eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Achse vorhanden ist, folgt aus (3.1.2./4)

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{i\text{D}} = \operatorname{div} \varrho_i(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}) = \varrho_i \frac{\partial(v_{iz} - v_z)}{\partial z}. \tag{16}$$

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir

$$v = v_z = \sum_i \hat{c}_i v_i = (0{,}2 \cdot 15 + 0{,}8 \cdot 6)\ \mathrm{m\,s^{-1}} = 7{,}8\ \mathrm{m\,s^{-1}}$$

und daher wegen der vorgegebenen Geschwindigkeitsabnahme

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{1\mathrm{D}} = -0{,}1 \cdot (15 - 7{,}8)\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,s^{-1}} = -0{,}72\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,s^{-1}},$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{2\mathrm{D}} = -0{,}1 \cdot (6 - 7{,}8)\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,s^{-1}} = 0{,}18\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,s^{-1}}.$$

Für die substantiellen Änderungen ergibt sich damit nach (15)

$$\frac{\mathrm{d}\hat{c}_1}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{250}\,(0{,}72 + 1{,}25)\ \mathrm{s^{-1}} = 7{,}88 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}},$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{c}_2}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{250}\,(-0{,}18 - 1{,}25)\ \mathrm{s^{-1}} = -5{,}72 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}.$$

3.1.5. Quelldichte der Masse bei einer chemischen Reaktion

In einem chemischen Reaktor von 2 m³ Volumen wird die Umwandlung

$$2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$

beobachtet. Während einer Zeit von 20 min reagieren 1,12 kg Kohlenmonoxid mit 0,64 kg Sauerstoff. Drücken Sie die Dichteänderung für die einzelnen Komponenten durch die Daten der chemischen Reaktion aus und bestimmen Sie für jede Komponente die Quelldichte.

Lösung:

Untersucht werde allgemein die chemische Reaktion

$$\sum_i \nu_i A_i = 0. \tag{1}$$

Massen befinden sich nicht in Bewegung, so daß wir

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial \varrho_i}{\partial t}\right)_{\mathrm{chem}} = \frac{\mathrm{d}\varrho_i}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

und damit

$$\frac{\mathrm{d}\varrho_i}{\mathrm{d}t} = \sigma_i = \dot{m}_i{}' \tag{3}$$

setzen können. Die Änderung der Massedichte für die i-te Komponente ist proportional der stöchiometrischen Zahl ν_i und der relativen Molekülmasse M_i. Außerdem ist $\mathrm{d}\varrho_i$ proportional der Zeit $\mathrm{d}t$ und der **Reaktionsgeschwindigkeit**, die mit J_{A} bezeichnet werde.
Die Reaktionsgeschwindigkeit gibt den Umsatz in Kilomol je Kubikmeter und je Zeiteinheit an, bezogen auf eine Komponente mit der stöchiometrischen Zahl $\nu = 1$. Wir erhalten somit

$$\mathrm{d}\varrho_i = \nu_i M_i J_{\mathrm{A}}\,\mathrm{d}t \tag{4}$$

und daraus

$$\boxed{\dot{m}_i{}' = \left(\frac{\partial \varrho_i}{\partial t}\right)_{\mathrm{chem}} = (\sigma_i)_{\mathrm{chem}} = \nu_i M_i J_{\mathrm{A}}}\,. \tag{5}$$

Im vorliegenden Fall reagieren je Kubikmeter und je Stunde 1,68 kg CO mit 0,96 kg O_2 zu 2,64 kg CO_2. Wir erhalten somit

$$(\sigma_{CO})_{\mathrm{chem}} = -1{,}68\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,h^{-1}},$$

$$(\sigma_{O_2})_{\mathrm{chem}} = -0{,}96\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,h^{-1}},$$

$$(\sigma_{CO_2})_{\mathrm{chem}} = 2{,}64\ \mathrm{kg\,m^{-3}\,h^{-1}}.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit J_A können wir aus einer beliebigen Komponente bestimmen. Es folgt z. B. für O_2 mit der stöchiometrischen Zahl $\nu = 1$

$$J_A = \frac{-0{,}96}{1 \cdot 32}\ \text{kmol m}^{-3}\ \text{h}^{-1} = -0{,}03\ \text{kmol m}^{-3}\ \text{h}^{-1}.$$

3.1.6. Tensor der Impulsstromdichte

In einer Flüssigkeit herrsche der hydrostatische Druck $p = 100$ kPa. Ihre Dichte sei $\varrho = 1\,000$ kg m^{-3}. Sie ströme mit den Geschwindigkeitskomponenten $v_x = 3$ m s^{-1}, $v_y = 1$ m s^{-1}. Berechnen Sie den durch die Strömung je Sekunde und je Quadratmeter übertragenen Impuls auf eine Fläche $\boldsymbol{A}_n$, deren Normale $\boldsymbol{n}$ mit der x-Achse den Winkel $\alpha = 60°$, mit der y-Achse den Winkel $\beta = 30°$, mit der z-Achse den Winkel $\gamma = 90°$ einschließt (vgl. Bild 3.1.3).

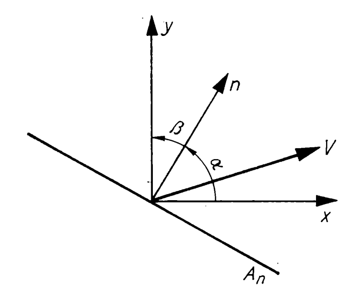


Bild 3.1.3. Impulsstromdichte I durch eine Fläche A

Lösung:

Grenzt man in der strömenden Substanz ein Volumen V ab, so ist die gesamte auf dieses Volumen wirkende Kraft

$$\boldsymbol{F}_V = -\oint_A p\, \mathrm{d}\boldsymbol{A}, \tag{1}$$

worin A die Oberfläche des Volumens V kennzeichnet. Das Oberflächenintegral kann gemäß

$$\oint_A p\, \mathrm{d}\boldsymbol{A} = \int_V \nabla p\, \mathrm{d}V = \int_V \operatorname{grad} p\, \mathrm{d}V \tag{2}$$

in ein räumliches Integral umgewandelt werden. Auf das Volumenelement dV wirkt somit die Kraft $-\operatorname{grad} p\, \mathrm{d}V$, d. h. $-\operatorname{grad} p$ gibt die Kraft, bezogen auf die Einheit des Volumens, an. Nach dem zweiten NEWTONschen Axiom Kraft = Masse mal Beschleunigung folgt

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{grad} p. \tag{3}$$

Drückt man die substantielle zeitliche Ableitung gemäß (3.1./30) aus, so folgt aus (3) die **Eulersche Gleichung**

$$\boxed{\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla)\, \boldsymbol{v} = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p}\,. \tag{4}$$

Sie gilt für jede Komponente des Vektors $\boldsymbol{v}$.

Befindet sich die Flüssigkeit im Erdschwerefeld, so tritt außer der Kraft $-\operatorname{grad} p$ je Volumeneinheit die Schwerkraft ϱg hinzu. Anstelle (4) folgt damit für Flüssigkeiten im Erdschwerefeld

$$\boxed{\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla)\, \boldsymbol{v} = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p + \boldsymbol{g}}\,. \tag{4a}$$

Die **Kontinuitätsgleichung** (3.1.2./1) kann in der Form

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \varrho v_k, \tag{5}$$

die **Eulersche Gleichung** (4) in der Form

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = -\sum_k v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x_i} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{6}$$

dargestellt werden. Wir wenden diese Gleichungen auf die Impulsänderungen

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho v_i) = \varrho \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \frac{\partial \varrho}{\partial t} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{7}$$

an, indem wir im ersten Summanden die Eulersche, im zweiten die Kontinuitätsgleichung einsetzen. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varrho v_i) &= -\varrho \sum_k v_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} - \frac{\partial p}{\partial x_i} - v_i \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} \varrho v_k \\ &= -\frac{\partial p}{\partial x_i} - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\varrho v_i v_k). \end{aligned} \tag{8}$$

Die partielle Ableitung des Druckes nach einer Koordinate x_i kann in der Form

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} = \sum_k \delta_{ik} \frac{\partial p}{\partial x_k} \tag{9}$$

geschrieben werden, worin

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & i = k \\ 0 & i \neq k \end{cases} \tag{10}$$

das **Kronecker-Symbol** bezeichnet. Setzt man (9) in (8) ein, so kann man die Geschwindigkeitsänderung in der Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho v_i) = -\sum_k \frac{\partial I_{ik}}{\partial x_k} \tag{11}$$

zum Ausdruck bringen. Darin bedeutet

$$\boxed{I_{ik} = p\delta_{ik} + \varrho v_i v_k} \tag{12}$$

das Element in der i-ten Zeile, k-ten Spalte eines Tensors $\boldsymbol{I}$, der als **Tensor der Impulsstromdichte** bezeichnet wird. Aus (12) entnimmt man, daß der Tensor der Impulsstromdichte symmetrisch ist.

Die Bedeutung des Tensorelementes I_{ik} ergibt sich, wenn man (11) über einen beliebigen Raum V integriert:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \varrho v_i \, \mathrm{d}V = -\int_V \sum_k \frac{\partial I_{ik}}{\partial x_k} \, \mathrm{d}V. \tag{13}$$

Durch Anwendung des GAUSSschen Satzes (3.1./9) folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \varrho v_i \,\mathrm{d}V = -\oint \sum_k I_{ik} \,\mathrm{d}A_k . \tag{14}$$

Die linke Seite kennzeichnet die Änderung der i-ten Komponente des Strömungsimpulses im gesamten Volumen V. Das Oberflächenintegral auf der rechten Seite stellt die gesamte aus dem betrachteten Volumen V herausfließende i-te Impulskomponente dar. $I_{ik}\,\mathrm{d}A_k$ gibt die i-te Komponente des Impulses durch das Flächenelement $\mathrm{d}A_k$ an.
Die Impulsstromdichte durch eine Fläche $\boldsymbol{A}_\mathrm{n}$ mit der Flächennormalen $\boldsymbol{n} = (\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma)$ folgt aus dem Impulsstromdichtetensor $\boldsymbol{I}$ durch skalare Multiplikation mit dem Vektor $\boldsymbol{n}$. Sie ist von links vorzunehmen. Bei einem symmetrischen Tensor ergeben sich bei der Multiplikation $\boldsymbol{nI}$ die gleichen Komponenten wie bei der Multiplikation $\boldsymbol{In}^\mathrm{T}$ (vgl. A 3.1.5.). Somit erhält man

$$(I_x, I_y, I_z) = \boldsymbol{nI} = (\cos\alpha \; \cos\beta \; \cos\gamma) \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix}. \tag{15}$$

Daraus folgt durch Ausmultiplizieren

$$\begin{aligned} I_x &= \cos\alpha I_{xx} + \cos\beta I_{yx} + \cos\gamma I_{zx}, \\ I_y &= \cos\alpha I_{xy} + \cos\beta I_{yy} + \cos\gamma\, I_{zy}, \\ I_z &= \cos\alpha I_{xz} + \cos\beta I_{yz} + \cos\gamma I_{zz}. \end{aligned} \tag{16}$$

Im vorliegenden Fall ist $p = 100$ kPa, und wir erhalten wegen 1 kPa $= 10^3$ kg m^{-1} s^{-2}

$$\boldsymbol{I} = \begin{pmatrix} 109 & 3 & 0 \\ 3 & 101 & 0 \\ 0 & 0 & 100 \end{pmatrix} \text{kPa}$$

sowie wegen $\cos\alpha = 0{,}5$, $\cos\beta = 0{,}866$, $\cos\gamma = 0$

$$\begin{aligned} I_x &= (54{,}5 + 2{,}6)\ \text{kPa} = 57{,}1\ \text{kPa}, \\ I_y &= (1{,}5 + 87{,}5)\ \text{kPa} = 89\ \text{kPa}, \\ I_z &= 0. \end{aligned}$$

3.1.7. Bilanzgleichung für den Impuls

Stellen Sie allgemein die Bilanzgleichung für den Impuls in einem Strömungsfeld auf. Spalten Sie die Bilanzgleichung in die Komponenten eines Cartesischen Koordinatensystems auf. Berechnen Sie danach die zeitliche Änderung der Impulsstromdichte für eine Flüssigkeit, die sich zwischen zwei gegeneinander mit der Geschwindigkeit v_0 bewegten Platten befindet. Dabei sind die Grundgesetze der Hydrodynamik anzuwenden (vgl. A 3.1.25.).

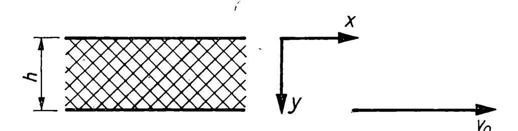


Bild 3.1.4. Flüssigkeit zwischen bewegten Platten

Die Flüssigkeit zwischen den Platten bewegt sich danach mit der Geschwindigkeit

$$v = \frac{v_0}{h} y,$$

wobei h den Plattenabstand, y den Abstand des betrachteten Punktes von der als ruhendes Bezugssystem gewählten Platte angibt (vgl. Bild 3.1.4). Kennzeichnet die x-Achse die Bewegungsrichtung der anderen Platte, so tritt, bezogen auf die Flächeneinheit, die Reibungskraft

$$\Pi_{xy} = \Pi_{yx} = -\eta \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}$$

auf. η heißt **dynamische Viskosität**, die Größe

$$\nu = \frac{\eta}{\varrho}$$

ϱ Massedichte) kinematische Viskosität. Für Wasser ist $\eta = 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}, $\nu = 10^{-6}$ m^2 s^{-1}. Der hydrostatische Druck p ist bei der Bewegung als räumlich und zeitlich konstant zu behandeln.

Lösung:

Die Bilanzgleichung (3.1.1./4) kann auf jede Komponente eines Vektors $\boldsymbol{b}$ angewandt werden. Wird die Richtung der vorgegebenen Komponente b_i mit $\boldsymbol{n}_i$ bezeichnet, so gilt $b_i = \boldsymbol{n}_i \cdot \boldsymbol{b}$. Bezeichnet $\boldsymbol{J}_i$ die Stromdichte der Komponente b_i, σ_i die Quelldichte, so gilt nach (3.1.1./4)

$$\frac{\partial b_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_i + \sigma_i. \tag{1}$$

Der Vektor $\boldsymbol{J}_i$ wird nach (3.1.6./15) gemäß $\boldsymbol{J}_i = \boldsymbol{n}_i J$ durch den Tensor $\boldsymbol{J}$ der Stromdichte dargestellt. Man kann daher Gleichung (1) für eine beliebige Komponente b_i in der allgemeineren Form

$$\frac{\partial \boldsymbol{b}}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J} + \sigma_{\boldsymbol{b}} \tag{2}$$

schreiben.

Bedeutet $\boldsymbol{b} = \varrho \boldsymbol{v}$ den Impuls, bezogen auf die Einheit des Volumens, so kennzeichnet $\boldsymbol{J}$ die Impulsstromdichte nach (3.1.6./12). Wir berücksichtigen in jedem Element J_{ik} der Impulsstromdichte jedoch nicht nur, wie in (3.1.6./12), den hydrostatischen Anteil $p\delta_{ik}$ und den konvektiven Anteil $\varrho v_i v_k$, sondern rechnen auch mit einem Anteil infolge der inneren Reibung. Wir setzen also $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{I}'$ mit den Elementen

$$\boxed{I'_{ik} = I_{ik} + \Pi_{ik} = p\delta_{ik} + \varrho v_i v_k + \Pi_{ik}}. \tag{3}$$

$p\delta i_k$ kennzeichnet den statischen, $\varrho v_i v_k$ den konvektiven, Π_{ik} den Reibungsanteil. Zusammengefaßt wird der statische Anteil der Impulsstromdichte durch den Tensor

$$(\boldsymbol{I}')_{\text{stat}} = p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = p\mathbf{1}, \tag{4}$$

der konvektive Anteil durch das dyadische Produkt

$$(\boldsymbol{I}')_{\text{konvektiv}} = \varrho \boldsymbol{v} \circ \boldsymbol{v}, \tag{5}$$

der Reibungsanteil durch den Reibungs- bzw. Viskositätstensor

$$(\boldsymbol{I}')_{\text{Reibung}} = \boldsymbol{\Pi} \tag{6}$$

dargestellt. Wir erhalten damit

$$\boldsymbol{I}' = p\mathbf{1} + \varrho\boldsymbol{v} \circ \boldsymbol{v} + \boldsymbol{\Pi}. \tag{3a}$$

Der Viskositätstensor wird im folgenden mit dem hydrostatischen Tensor zum **Drucktensor** $\boldsymbol{P}$ zusammengefaßt:

$$\boldsymbol{P} = p\mathbf{1} + \boldsymbol{\Pi}, \tag{7}$$

so daß wir für den Tensor der Impulsstromdichte die Aufspaltung

$$\boldsymbol{I}' = \boldsymbol{P} + \varrho\boldsymbol{v} \circ \boldsymbol{v} \tag{8}$$

erhalten. Der Drucktensor kennzeichnet die nicht unmittelbar mit der strömenden Masse verbundene Impulsübertragung, während $\varrho\boldsymbol{v} \circ \boldsymbol{v}$ den konvektiven Anteil der Impulsübertragung charakterisiert.
Für die Divergenz des konvektiven Anteils $\varrho\boldsymbol{v} \circ \boldsymbol{v} = \boldsymbol{v} \circ \varrho\boldsymbol{v}$ ergibt sich nach (3.1./23) und (3.1./26)

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} \circ \varrho\boldsymbol{v} = (\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad})\, \varrho\boldsymbol{v} + \varrho\boldsymbol{v} \operatorname{div} \boldsymbol{v}. \tag{9}$$

Aus der Bilanzgleichung nach (2)

$$\frac{\partial \varrho\boldsymbol{v}}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{I}' + \sigma_{\varrho\boldsymbol{v}} \tag{10}$$

folgt damit durch Aufspaltung nach (9)

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho\boldsymbol{v} = -\operatorname{div} \boldsymbol{P} - (\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad})\, \varrho\boldsymbol{v} - \varrho\boldsymbol{v} \operatorname{div} \boldsymbol{v} + \sigma_{\varrho\boldsymbol{v}}. \tag{11}$$

Der erste Summand kennzeichnet die Änderung der Impulsdichte infolge von Änderungen des Druckes. Darin kommt auch der Einfluß der inneren Reibung zur Wirkung. Im zweiten und dritten Summanden ist die konvektive Strömung enthalten. Der vierte Summand erfaßt die Änderung des Impulses durch äußere Kräfte als Quellen für den Impuls. Nach dem zweiten NEWTONschen Axiom (Kraft gleich Impulsänderung) kann man

$$\sigma_{\varrho\boldsymbol{v}} = \varrho\boldsymbol{F} \tag{12}$$

setzen, worin $\boldsymbol{F}$ die Kraft je Kilogramm bezeichnet.
Löst man (11) nach den Komponenten auf, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varrho v_1}{\partial t} = &- \frac{\partial P_{11}}{\partial x_1} - \frac{\partial P_{21}}{\partial x_2} - \frac{\partial P_{31}}{\partial x_3} \\ &- v_1 \frac{\partial \varrho v_1}{\partial x_1} - v_2 \frac{\partial \varrho v_1}{\partial x_2} - v_3 \frac{\partial \varrho v_1}{\partial x_3} \\ &- \varrho v_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3}\right) + \varrho F_1, \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varrho v_2}{\partial t} = &- \frac{\partial P_{12}}{\partial x_1} - \frac{\partial P_{22}}{\partial x_2} - \frac{\partial P_{32}}{\partial x_3} \\ &- v_1 \frac{\partial \varrho v_2}{\partial x_1} - v_2 \frac{\partial \varrho v_2}{\partial x_2} - v_3 \frac{\partial \varrho v_2}{\partial x_3} \\ &- \varrho v_2 \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3}\right) + \varrho F_2, \end{aligned} \tag{14}$$

$$\frac{\partial \varrho v_3}{\partial t} = -\frac{\partial P_{13}}{\partial x_1} - \frac{\partial P_{23}}{\partial x_2} - \frac{\partial P_{33}}{\partial x_3}$$
$$- v_1 \frac{\partial \varrho v_3}{\partial x_1} - v_2 \frac{\partial \varrho v_3}{\partial x_2} - v_3 \frac{\partial \varrho v_3}{\partial x_3}$$
$$- \varrho v_3 \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3}\right) + \varrho F_3 . \tag{15}$$

Im vorliegenden Fall ist die Massedichte ϱ konstant. Für die Geschwindigkeiten erhält man

$$v_1 = v_1(x_2) = \frac{v_0}{h} x_2, \qquad v_2 = 0, \qquad v_3 = 0.$$

Von den räumlichen Geschwindigkeitsableitungen ist daher nur $\frac{\mathrm{d}v_1}{\mathrm{d}x_2}$ von Null verschieden. Diese Größe in (13) wird jedoch mit $v_2 = 0$ multipliziert. Die räumlichen Ableitungen der Geschwindigkeitskomponenten liefern daher keinen Beitrag zur Impulsänderung. Da äußere Kräfte als Quellen der Impulsänderung nicht auftreten, ist ferner

$$F_1 = F_2 = F_3 = 0.$$

Nach (7) gilt

$$\boldsymbol{P} = p\mathbf{1} + \boldsymbol{\Pi} = \begin{pmatrix} p & -\eta \frac{v_0}{h} & 0 \\ -\eta \frac{v_0}{h} & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix}.$$

Die Ableitungen aller dieser konstanten Komponenten der Matrix verschwinden. Es tritt daher keine Änderung der Impulsstromdichte während des betrachteten Strömungsprozesses auf.

3.1.8. Bilanzgleichung für die kinetische Energie

Ein hocherhitztes homogenes Gas ströme zwischen zwei parallelen Ebenen, die voneinander den Abstand h haben. Es werde die Strömungsrichtung als x-Achse, die Richtung senkrecht zu den Plattenebenen als y-Achse gewählt. Der Koordinatenanfangspunkt liege in der Mitte zwischen den beiden parallelen Ebenen (vgl. Bild 3.1.5). Nach den Grundgesetzen der Hydrodynamik ist die Strömungsgeschwindigkeit durch

$$v_x = -\frac{1}{2\eta} \frac{\Delta p}{\Delta l} \left(\frac{h^2}{4} - y^2\right)$$

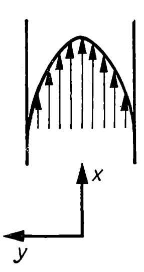


Bild 3.1.5. Strömung zwischen zwei Ebenen

bestimmt, wobei Δp den Druckabfall über die Strecke Δl, η die dynamische Viskosität kennzeichnen (vgl. A 3.1.26.). Der Tensor der inneren Reibung ist in Cartesischen Koordinaten durch

$$\Pi_{ik} = -\eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \right)$$

gegeben, im vorliegenden Fall durch

$$\boldsymbol{\Pi} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\Delta p}{\Delta l}\, y & 0 \\ -\frac{\Delta p}{\Delta l}\, y & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Darin ist Δp negativ.

Es seien die folgenden Daten vorgegeben:

Massedichte $\varrho = 0{,}5$ kg m^{-3}, Dichte der kinetischen Energie $W_{\text{kin}} = 250$ kJ m^{-3}, dynamische Viskosität $\eta = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ kg m^{-1} s^{-1}, Druckabfall über die Strecke $\Delta l = 1$ m: $\Delta p = -10$ Pa, Abstand der Platten $h = 6$ cm, Kraftwirkung infolge elektrischer Ladungen im Gas und eines von außen angelegten, in Richtung der Strömung wirkenden Feldes: $F = F_x = 100$ N kg^{-1}. Der Druck sei gleich 100 kPa.
Stellen Sie allgemein die Bilanzgleichung für die kinetische Energie des Strömungsprozesses auf und berechnen Sie die Energiestromdichte sowie die Dichte der Quellenergie in der Mitte und am Rande des Strömungskanales.
Wie lautet die allgemeine Formel für ein Gemisch verschiedener Gase, wenn die Kraftwirkung auf jedes einzelne Gas unterschiedlich ist?

Lösung:

Wir wenden die Impulsgleichung in der Form (3.1.7./11) an, in der der Tensor $\boldsymbol{\Gamma}'$ der Impulsstromdichte nach (3.1.7./8) in den Drucktensor $\boldsymbol{P}$ und den Tensor $\varrho\boldsymbol{v} \circ \boldsymbol{v}$ der konvektiven Strömung zerlegt ist. Mittels (3.1./30) kann die partielle Ableitung der Impulsdichte $\varrho\boldsymbol{v}$ nach der Zeit

$$\frac{\partial \varrho \boldsymbol{v}}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\varrho \boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} - (\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad})\, \boldsymbol{v} \tag{1}$$

geschrieben werden. Durch Vergleich mit (3.1.7./11) folgt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, \varrho \boldsymbol{v} = -\operatorname{div} \boldsymbol{P} - \varrho \boldsymbol{v} \operatorname{div} \boldsymbol{v} + \varrho \boldsymbol{F}. \tag{2}$$

Für die substantielle zeitliche Änderung der Impulsdichte erhält man

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\, \varrho \boldsymbol{v} = \varrho \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} + \boldsymbol{v} \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t}. \tag{3}$$

Darin kann die substantielle Ableitung der Dichte durch die Kontinuitätsgleichung nach (3.1.2./3) ausgedrückt werden. Damit erhält man aus (2) und (3)

$$\varrho \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{P} + \varrho \boldsymbol{F}. \tag{4}$$

Die Dichte der kinetischen Energie, bezogen auf die Volumeneinheit, ist gleich

$$W'_{\text{kin}} = \frac{1}{2}\, \varrho v^2. \tag{5}$$

Als Änderung der räumlichen kinetischen Energie für einen bewegten Massenpunkt ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}W'_{\text{kin}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\,\boldsymbol{v}^2\,\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} + \varrho\boldsymbol{v}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t}. \tag{6}$$

Wir multiplizieren (4) auf beiden Seiten mit $\boldsymbol{v}$, setzen die sich nach (6) ergebende Beziehung in (4) ein und lösen nach der zeitlichen Ableitung der Energiedichte auf. Es ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}W'_{\text{kin}}}{\mathrm{d}t} = -\boldsymbol{v}\cdot\operatorname{div}\boldsymbol{P} + \varrho\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v} + \frac{1}{2}\,\boldsymbol{v}^2\,\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t}. \tag{7}$$

Drückt man die substantielle zeitliche Ableitung der Energie gemäß (3.1./30) aus, so folgt in Verbindung mit der Kontinuitätsgleichung (3.1.2./3)

$$\frac{\partial W'_{\text{kin}}}{\partial t} = -\boldsymbol{v}\cdot\operatorname{grad} W'_{\text{kin}} - W'_{\text{kin}}\operatorname{div}\boldsymbol{v} + \varrho\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}\cdot\operatorname{div}\boldsymbol{P}. \tag{8}$$

Die ersten beiden Summanden können gemäß

$$\operatorname{div} W'_{\text{kin}}\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}\cdot\operatorname{grad} W'_{\text{kin}} + W'_{\text{kin}}\operatorname{div}\boldsymbol{v} \tag{9}$$

zusammengefaßt werden. Um auch für die letzten beiden Summanden auf der rechten Seite in (8) eine physikalische Bedeutung zu finden, wenden wir (3.1./25) an. Danach ist

$$\boldsymbol{v}\cdot\operatorname{div}\boldsymbol{P} = \operatorname{div}(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{P}) - \boldsymbol{P}:\operatorname{grad}\boldsymbol{v}. \tag{10}$$

Die Bilanzgleichung (8) für die kinetische Energie kann damit in der Form

$$\boxed{\frac{\partial W'_{\text{kin}}}{\partial t} = -\operatorname{div}\boldsymbol{J}_{\text{kin}} + \sigma_{\text{kin}}} \tag{11}$$

mit

$$\boxed{\boldsymbol{J}_{\text{kin}} = W'_{\text{kin}}\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{P}} \tag{12}$$

und

$$\boxed{\sigma_{\text{kin}} = \boldsymbol{P}:\operatorname{grad}\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}\cdot\varrho\boldsymbol{F}} \tag{13}$$

geschrieben werden.
Der Summand $\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{P}$ in der Energiestromdichte nach (12) berücksichtigt den Einfluß der Viskosität und der Druckänderung. Man kann somit nach (12) den Strom der kinetischen Energie durch eine Fläche in zwei Anteile zerlegen. Der erste gibt die unmittelbar durch die Fläche transportierte Energie an. Im zweiten ist die an der Oberfläche verrichtete Arbeit enthalten, wobei auch die Reibung erfaßt wird. In gleicher Weise läßt sich das Quellglied (13) in einen Anteil $p\mathbf{1}:\operatorname{grad}\boldsymbol{v}$ des Druckes, einen Anteil $\boldsymbol{\Pi}:\operatorname{grad}\boldsymbol{v}$ der Reibung und einen Anteil $\boldsymbol{v}\cdot\varrho\boldsymbol{F}$ durch den Einfluß äußerer Kräfte zerlegen.
Im vorliegenden Fall erhalten wir

$$\boldsymbol{P} = p\mathbf{1} + \boldsymbol{\Pi} = \begin{pmatrix} p + \Delta p(x) & -\dfrac{\Delta p}{\Delta l}\,y & 0 \\ -\dfrac{\Delta p}{\Delta l}\,y & p + \Delta p(x) & 0 \\ 0 & 0 & p + \Delta p(x) \end{pmatrix} \tag{14}$$

mit

$$\Delta p(x) = \frac{\Delta p}{\Delta l}\,x, \tag{15}$$

ferner

$$\operatorname{grad} \boldsymbol{v} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\eta}\frac{\Delta p}{\Delta l} y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{16}$$

Damit folgt nach (3.1./20)

$$\boldsymbol{P} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} = -\frac{1}{\eta}\left(\frac{\Delta p}{\Delta l}\right)^2 y^2, \tag{17}$$

ferner

$$\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{P} = (v_x, 0, 0) \cdot \boldsymbol{P} = \left(v_x[p + \Delta p(x)], -v_x \frac{\Delta p}{\Delta l} y, 0\right). \tag{18}$$

Für die Energiestromdichte J_{kin} ergibt sich damit nach (12) der Vektor

$$\boldsymbol{J}_{\text{kin}} = \left(W'_{\text{kin}} v_x + v_x[p + \Delta p(x)], \quad -v_x \frac{\Delta p}{\Delta l} y, \quad 0\right). \tag{19}$$

Die Energiestromkomponente in der Strömungsrichtung wird durch die Massenverschiebung verursacht. Der quer zur Massenströmung vor sich gehende Energietransport findet seine Ursache in der inneren Reibung. Sie führt zu einem Impulsstrom, der immer mit einem Energietransport verknüpft ist.
Für die Quelldichte der Energie erhalten wir aus (13) und (17)

$$\sigma_{\text{kin}} = -\frac{1}{\eta}\left(\frac{\Delta p}{\Delta l}\right)^2 y^2 + \varrho F_x v_x. \tag{20}$$

Die Geschwindigkeit in der Mitte ist im vorliegenden Fall

$$v_x = \frac{1}{2 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-4}} \cdot 10 \cdot \frac{(6 \cdot 10^{-2})^2}{4} \text{ m s}^{-1} = 30 \text{ m s}^{-1},$$

am Rande gleich Null. Für die Mitte $y = 0$ folgt daher aus (20) am Koordinatenanfangspunkt

$$\boldsymbol{J}_{\text{kin}} = (250 \cdot 10^3 \cdot 30 + 30 \cdot 10^5, \quad 0, \quad 0) \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} = (10{,}5, \quad 0, \quad 0) \text{ MJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

und wegen $y = 0$

$$\sigma_{\text{kin}} = 0{,}5 \cdot 100 \cdot 30 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 1{,}5 \text{ kJ m}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Das äußere Feld erzeugt zusätzliche Bewegungsenergie.
Für den Rand $y = -\frac{h}{2}$ erhält man wegen $v_x = 0$

$$\boldsymbol{J}_{\text{kin}} = (0, \quad 30 \cdot 10 \cdot 3 \cdot 10^{-2}, \quad 0) \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} = (0, \quad 9, \quad 0) \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Die Querströmung der Energie ist im Vergleich zur Längsströmung nur sehr gering.
Für die Quelldichte der Energie am Rande folgt aus (20)

$$\sigma_{\text{kin}} = -\frac{1}{1{,}5 \cdot 10^{-4}} 10^2 (3 \cdot 10^{-2})^2 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1} = -600 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Infolge der Reibung tritt eine Abnahme von kinetischer Energie auf. Bewegungsenergie wird in thermische Energie umgewandelt.
Liegt ein homogenes Gemisch aus verschiedenen Gasen mit den Dichten ϱ_i vor, auf das unterschiedliche Kräfte $\boldsymbol{F}_i$ wirken, so ist anstelle (13) zu schreiben

$$\sigma_{\text{kin}} = \boldsymbol{P} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \boldsymbol{v} \cdot \sum_k \varrho_i \boldsymbol{F}_i. \tag{21}$$

3.1.9. Bilanzgleichung für die potentielle Energie

Nach der Reaktionsgleichung

$$H \rightarrow H^+ + e^- \quad \text{bzw.} \quad H - H^+ - e^- = 0$$

wird atomarer in ionisierten Wasserstoff umgewandelt. Zwischen den vorhandenen Stoffen bilde sich ein dynamisches Gleichgewicht aus, so daß je Kubikmeter 20 g Wasserstoffionen vorhanden seien, während je Sekunde 8 g Wasserstoffionen abfließen und neu gebildet werden. Die erzeugten Wasserstoffionen verlassen das Beobachtungsgebiet mit der Geschwindigkeit 25 m s^{-1} in Richtung einer durch ein elektrisches Feld erzeugten Kraft der spezifischen Intensität 100 N kg^{-1}. Das spezifische Potential der äußeren Kraft im Beobachtungspunkt sei 0,2 kJ kg^{-1}.
Stellen Sie die Bilanzgleichung der potentiellen Energie auf und berechnen Sie für den vorliegenden Fall die Stromdichte und die Quelldichte der potentiellen Energie der Wasserstoffionen. Wie ändert sich das Geschwindigkeitsfeld im Beobachtungspunkt, wenn nur eine Änderung der Geschwindigkeit in Richtung des abströmenden Stoffes vorliegt, während die Massedichte konstant bleibt?

Lösung:

Wir schreiben die Massebilanz für die i-te Komponente in der Form

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\varrho_i \boldsymbol{v}_i) + \dot{m}_i', \tag{1}$$

worin $\dot{m}_i'$ die je Kubikmeter und je Sekunde neugebildete Masse bezeichnet. Diese Gleichung multiplizieren wir mit der **auf ein Kilogramm** bezogenen potentiellen Energie $W_{i\,\text{pot}}$ der i-ten Komponente. Setzen wir ein **zeitunabhängiges Kraftfeld** voraus, so gilt

$$W_{i\,\text{pot}} \operatorname{div} \varrho_i \boldsymbol{v}_i = \operatorname{div} W_{i\,\text{pot}} \varrho_i \boldsymbol{v}_i - \varrho_i \boldsymbol{v}_i \cdot \operatorname{grad} W_{i\,\text{pot}}. \tag{2}$$

Darin ist der Gradient der potentiellen Energie mit der auf ein **Kilogramm bezogenen Kraft** $\boldsymbol{F}_i$ durch

$$\boldsymbol{F}_i = -\operatorname{grad} W_{i\,\text{pot}} \tag{3}$$

verknüpft. Unter Voraussetzung dieser Beziehung folgt aus (1)

$$\frac{\partial W_{i\,\text{pot}}' \varrho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} W_{i\text{pot}} \varrho_i \boldsymbol{v}_i - \varrho_i \boldsymbol{v}_i \cdot \boldsymbol{F}_i + W_{i\,\text{pot}} \dot{m}_i'. \tag{4}$$

Schreibt man (4) in Form der Bilanzgleichung

$$\frac{\partial W_{i\,\text{pot}}' \varrho_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_{i\,\text{pot}} + \sigma_{i\,\text{pot}}, \tag{5}$$

so definiert

$$\boxed{\boldsymbol{J}_{i\,\text{pot}} = W_{i\,\text{pot}} \varrho_i \boldsymbol{v}_i} \tag{6}$$

die **Stromdichte,**

$$\boxed{\sigma_{i\,\text{pot}} = -\varrho_i \boldsymbol{v}_i \cdot \boldsymbol{F}_i + W_{i\,\text{pot}} \dot{m}_i'} \tag{7}$$

die **Quelldichte** der potentiellen Energie (potentielle Energie je Kubikmeter und je Sekunde).

Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir für die Stromdichte

$$J_{i\,\mathrm{pot}} = 0{,}2 \cdot 10^3 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \cdot 25\ \mathrm{J\ m^{-2}\ s^{-1}} = 100\ \mathrm{J\ m^{-2}\ s^{-1}},$$

für die Quelldichte

$$\sigma_{i\,\mathrm{pot}} = (-20 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 100 + 0{,}2 \cdot 10^3 \cdot 8 \cdot 10^{-3})\ \mathrm{J\ m^{-3}\ s^{-1}} = -48{,}4\ \mathrm{J\ m^{-3}\ s^{-1}}.$$

Soll zwischen den neugebildeten und den abströmenden Wasserstoffionen Gleichgewicht bestehen, so muß

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = 0, \tag{8}$$

d. h.

$$\operatorname{div} \varrho_i \boldsymbol{v}_i = \dot{m}_i' \tag{9}$$

sein.

Bleibt die Massedichte in der Strömungsrichtung, d. h. in Richtung der x-Achse, konstant, so ist

$$\operatorname{div} \varrho_i \boldsymbol{v}_i = \varrho_i \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}_i}{\mathrm{d}x} = \dot{m}_i', \tag{10}$$

d. h. mit den vorgegebenen Werten

$$\frac{\mathrm{d}v_i}{\mathrm{d}x} = \frac{8 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{s^{-1}} = 0{,}4\ \mathrm{s^{-1}}.$$

3.1.10. Bilanzgleichung für die innere Energie

Untersucht wird die Strömung eines hocherhitzten ionisierten Gases. Es strömt nach Bild 3.1.5 zwischen zwei im Abstand $h = 2$ cm voneinander angeordneten ebenen Platten, wobei die Geschwindigkeit zum Rande hin parabolisch abfällt. In der Mitte zwischen den Platten betrage sie $10\ \mathrm{m\ s^{-1}}$. Sie nehme in Strömungsrichtung je Meter um 1% ab. Der Druck falle in Strömungsrichtung um $1\ \mathrm{Pa\ m^{-1}}$. Er sei an der Beobachtungsstelle gleich 1 kPa. Durch Strahlung trete ein Wärmefluß mit der Stromdichte $J_Q = 1{,}6\ \mathrm{kJ\ m^{-2}}$ auf, die in Stromrichtung je Meter um 20% abnehme. Ferner sei ein elektrisches Feld der Stärke $2\ \mathrm{kV\ m^{-1}}$ angelegt, das in der Mitte der Strömung die Stromdichte $0{,}12\ \mathrm{A\ m^{-2}}$ hervorrufe. Das spezifische Volumen des Gases betrage $V = 250\ \mathrm{m^3\ kg^{-1}}$.

Stellen Sie die Bilanzgleichung der inneren Energie für diesen Prozeß auf und berechnen Sie die substantielle Änderung der spezifischen inneren Energie in der Mitte zwischen den Platten sowie am Rande der Strömung.

Lösung:

Für die auf die Masseeinheit bezogene innere Energie U gilt nach (3.1.1./4) die Bilanzgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho U = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_U + \sigma_U, \tag{1}$$

worin $\boldsymbol{J}_U$ die Stromdichte, σ_U die Quelldichte der inneren Energie kennzeichnen. Die gesamte Energie je Kubikmeter setzt sich aus der kinetischen Energie W'_{kin}, der potentiellen Energie

$$W'_{\mathrm{pot}} = \varrho W_{\mathrm{pot}}$$

und der inneren Energie ϱU zusammen. Wegen des Erhaltungssatzes der Energie folgt für die Quelldichten

$$\sigma_{\mathrm{W}} = \sigma_{\mathrm{kin}} + \sigma_{\mathrm{pot}} + \sigma_U = 0 \tag{2}$$

und damit für die Quelldichte der inneren Energie

$$\sigma_U = -\sigma_{\text{pot}} - \sigma_{\text{kin}}. \tag{3}$$

Setzen wir hierin die Größen nach (3.1.8./4) und (3.1.9./7) ein, so erhalten wir

$$\sigma_U = -\boldsymbol{P} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} - \boldsymbol{v} \cdot \sum_i \varrho_i \boldsymbol{F}_i + \sum_i \varrho_i \boldsymbol{v}_i \cdot \boldsymbol{F}_i - \sum_i W'_{i\text{pot}} \dot{m}_i'. \tag{4}$$

Es werden Umwandlungen zugrunde gelegt, bei denen die Gesamtmasse der miteinander reagierenden Stoffe unverändert bleibt und daher

$$\sum_i \varrho_i \dot{m}_i' = 0 \tag{5}$$

gilt. Auch die potentielle Energie der miteinander reagierenden Stoffe bleibt dann insgesamt unverändert, so daß der letzte Summand in (4) entfällt. Den Drucktensor $\boldsymbol{P}$ zerlegen wir nach (3.1.7./7) und erhalten damit

$$\boldsymbol{P} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} = p\mathbf{1} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v}. \tag{6}$$

Beim Ausmultiplizieren erkennt man sofort

$$\mathbf{1} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} = \operatorname{div} \boldsymbol{v}. \tag{7}$$

Die Impulsstromdichte der i-ten Komponente

$$\boldsymbol{J}_{i\varrho v} = \varrho_i \boldsymbol{v}_i \tag{8}$$

kann gemäß (3.1.4./8) in den **konvektiven** Anteil $\boldsymbol{J}_{i\mathrm{K}} = \varrho_i \boldsymbol{v}$ und den **diffusiven** Anteil $\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \varrho_i(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v})$ zerlegt werden. Unter Berücksichtigung der Beziehungen (6) und (7) ergibt sich damit aus (4)

$$\sigma_U = -p \operatorname{div} \boldsymbol{v} - \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{F}_i. \tag{9}$$

Darin kann die Divergenz der Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe der aus der Kontinuitätsgleichung folgenden Beziehung (3.1.2./3) umgeformt werden:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = -\frac{1}{\varrho} \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}, \tag{10}$$

worin V das spezifische Volumen je Kilogramm gemäß (3.1.3./13) angibt. Damit erhalten wir aus (9)

$$\boxed{\sigma_U = -\frac{p}{V} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{F}_i}. \tag{11}$$

Die Produktion innerer Energie setzt sich aus drei Anteilen zusammen: der **Kompressionsarbeit** $-p\,\mathrm{d}V$, der **Dissipation** innerer Energie durch Reibung $\boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v}$ (nichtumkehrbare Umwandlung von Bewegungsenergie) und der Arbeit $\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \boldsymbol{F}_i$ **äußerer Kräfte.**
Aus der Bilanzgleichung (1) folgt damit

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho U = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_U - \frac{p}{V} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{F}_i. \tag{12}$$

Darin kann die **Stromdichte $\boldsymbol{J}_U$ der inneren Energie** in einen **konvektiven** und einen **diffusiven** Anteil zerlegt werden. Der konvektive Anteil ist gleich $\varrho U \boldsymbol{v}$ und stellt den mit dem Stoffstrom übertragenen Anteil dar. Der diffusive Anteil kennzeichnet den Fluß der thermischen Energie. Die **Flußdichte der thermischen Energie** in J m^{-2} s^{-1} wird im folgenden mit $\boldsymbol{J}_Q$ bezeichnet. Wir

erhalten somit

$$\boxed{\boldsymbol{J}_U = \varrho U \boldsymbol{v} + \boldsymbol{J}_Q}\,. \tag{13}$$

Die zeitliche Ableitung der spezifischen inneren Energie ϱU kann produktweise berechnet und dabei die Kontinuitätsgleichung (3.1.2./1) angewandt werden. Nach Zerlegung der Divergenz von $\varrho U \boldsymbol{v}$ in die Faktoren folgt aus (12)

$$\varrho \frac{\partial U}{\partial t} = -\boldsymbol{v} \cdot \varrho \operatorname{grad} U - \operatorname{div} \boldsymbol{J}_Q - \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{F}_i. \tag{14}$$

Durch Übergang zur substantiellen zeitlichen Ableitung gemäß (3.1./30) erhält man als **Bilanzgleichung der inneren Energie**

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = -V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_Q - p \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - V\boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + V \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{F}_i}\,. \tag{15}$$

Es bezeichne e_i die elektrische Ladung der i-ten Komponente je Masseeinheit. Φ gebe das elektrische Potential an. Dann ist die spezifische Kraft $\boldsymbol{F}_i$ durch die Beziehung

$$\boldsymbol{F}_i = -e_i \operatorname{grad} \Phi \tag{16}$$

gegeben. Die elektrische Stromdichte $\boldsymbol{J}$ folgt gemäß

$$\boldsymbol{J} = \sum_i e_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}\,. \tag{16a}$$

Für die Dissipation der elektrischen in thermische Energie ergibt sich damit

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{elektrisch}} = -V\boldsymbol{J} \cdot \operatorname{grad} \Phi. \tag{17}$$

Damit erhält man aus (11) für die Quelldichte der inneren Energie

$$\sigma_U = -\frac{p}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} - \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot e_i \operatorname{grad} \Phi, \tag{18}$$

als Bilanzgleichung der inneren Energie aus (15)

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = -V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_Q - p \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} - V\boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} - V e_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \operatorname{grad} \Phi}\,. \tag{19}$$

Der erste Summand in der Energiebilanzgleichung (19), der die Wärmeströmung kennzeichnet, ist für die Mitte und den Rand gleich. Er hat den Wert

$$-V \operatorname{div} \boldsymbol{J}_Q = -250 \cdot (-0{,}20) \cdot 1{,}6 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1}\text{ s}^{-1} = 80 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ s}^{-1}.$$

Zur Berechnung des Anteils der mechanischen Arbeit an der Änderung der inneren Energie wenden wir die Formel (3.1.3./4) für die Divergenz in Zylinderkoordinaten an. Wenn nur eine Komponente in Strömungsrichtung auftritt, folgt

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = \frac{\partial v_z}{\partial z}.$$

Am Rande ist überall $v_z = 0$ und daher im vorliegenden Fall $\operatorname{div} \boldsymbol{v} = 0$, so daß der zweite Summand in (19) für den Rand keinen Beitrag liefert, da $\operatorname{div} \boldsymbol{v}$ mit $\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$ durch (10) verknüpft

ist. Für die Mitte der Strömung erhält man

$$\left(-p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{Mitte}} = (-pV\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v})_{\text{Mitte}} = 10^3 \cdot 250 \cdot 10 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,s^{-1}}$$
$$= 25\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,s^{-1}}.$$

Der Reibungsanteil errechnet sich nach 3.1.7. mittels

$$\boldsymbol{\Pi} : \mathrm{grad}\,\boldsymbol{v} = -\frac{1}{\eta}\left(\frac{\Delta p}{\Delta l}\right)^2 y^2.$$

In der Mitte der Strömung ist somit $\boldsymbol{\Pi} : \mathrm{grad}\,\boldsymbol{v} = 0$. Mit der für die Mitte der Strömung vorgegebenen Geschwindigkeit $\boldsymbol{v}$ erhalten wir

$$\eta = \frac{1}{8v^2}\frac{p}{l}h^2 = \frac{1}{8 \cdot 10} \cdot 1 \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}} = 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}}.$$

Damit folgt für den Rand der Strömung

$$(-V\boldsymbol{\Pi} : \mathrm{grad}\,\boldsymbol{v})_{\text{Rand}} = \frac{250}{5 \cdot 10^{-6}} \cdot 1 \cdot (1 \cdot 10^{-2})^2\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,s^{-1}} = 5\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,s^{-1}}.$$

Das elektrische Feld liefert nur für die Mitte der Strömung einen Beitrag. Auf Grund der Vorzeichenfestsetzung für die elektrischen Ladungen und Ströme ergibt sich

$$(-VJ\,\mathrm{grad}\,\Phi) = -250 \cdot (-0{,}12 \cdot 2 \cdot 10^3)\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,s^{-1}} = 60\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,s^{-1}}.$$

Die Dissipation der elektrischen Energie erhöht die innere Energie. Man erhält hiernach unterschiedliche Änderungen für die innere Energie, in der Mitte $165\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,s^{-1}}$, am Rande $85\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,s^{-1}}$.

3.1.11. Entropiebilanzgleichung

Leiten Sie aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung auf Grund der Bilanzgleichungen für die Masse und für die innere Energie die Entropiebilanzgleichung ab. Dabei ist ein thermodynamisches System zugrunde zu legen, in dem Wärmeausgleich, Diffusion, innere Reibung und chemische Reaktionen stattfinden.
Bestimmen Sie nach den abgeleiteten Formeln die Entropieproduktion und die Entropieflußdichte für den Rand und für die Achse eines zylindrischen Rohres, in dem Wasser von 100 °C bei 100 kPa äußerem Druck fließt. Die Strömungsgeschwindigkeit ist durch

$$v_z = v_z(r) = \frac{1}{4\eta}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}r}(R^2 - r^2)$$

gegeben (vgl. A 3.1.28.). Darin bedeutet R den Radius des kreisförmigen Zylinders.
Im vorliegenden Fall werde die Strömung durch einen Druckabfall von $100\,\mathrm{Pa\,m^{-1}}$ aufrechterhalten. Der Zylindermantel habe den Innendurchmesser $2R = 4$ cm. Für die Viskosität ist $\eta = 10^{-3}\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}}$ zu setzen, für das spezifische Volumen $V = 0{,}0010\,\mathrm{m^3\,kg^{-1}}$, für die spezifische Entropie gegenüber Wasser von 0 °C $S = 1{,}3\,\mathrm{kJ\,kg^{-1}\,K^{-1}}$.

Lösung:

Nach der **Gibbsschen Fundamentalgleichung** (2.2./5) besteht die Beziehung

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i. \tag{1}$$

Nach (3.1.3./6) folgt

$$\hat{c}_i = \frac{\varrho_i}{\varrho} = M_i \frac{N_i}{N_A}, \qquad dN_i = \frac{N_A}{M_i} d\hat{c}_i, \qquad G_i = \frac{N_A}{M_i} \mu_i. \tag{2}$$

G_i bedeutet die freie Enthalpie je Kilogramm der i-ten Komponente. Da wir Änderungen mit der Zeit betrachten, führen wir dt in (1) ein, schreiben also

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt} - \frac{1}{T} \sum_i G_i \frac{d\hat{c}_i}{dt}. \tag{3}$$

Die Änderung der relativen Konzentration kann durch die Massebilanzgleichung nach (3.1.4./15) ausgedrückt werden. Für die substantielle Änderung der inneren Energie wird (3.1.10./19) angewandt. Bezeichnet

$$V = \frac{1}{\varrho}$$

das spezifische Volumen der gesamten Substanz (Maßeinheit m³ kg⁻¹) und berücksichtigt man (3.1.5./5), so folgt aus (3)

$$T\varrho \frac{dS}{dt} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_Q - \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} - \sum_i \boldsymbol{J}_{iD} \cdot e_i \operatorname{grad} \Phi$$
$$+ \sum_i G_i \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{iD} - N_A \sum_i \mu_i \nu_i J_A. \tag{4}$$

Nach (3.1./27) bestehen die Beziehungen

$$\operatorname{div} \frac{G_i}{T} \boldsymbol{J}_{iD} = \frac{G_i}{T} \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{iD} + \boldsymbol{J}_{iD} \cdot \operatorname{grad} \frac{G_i}{T}, \tag{5}$$

$$\operatorname{div} \frac{\boldsymbol{J}_Q}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \boldsymbol{J}_Q - \frac{1}{T^2} \boldsymbol{J}_Q \cdot \operatorname{grad} T. \tag{6}$$

Damit folgt aus (4)

$$\frac{dS}{dt} = -\operatorname{div} \frac{\boldsymbol{J}_Q}{T} - \frac{\boldsymbol{J}_Q}{T^2} \operatorname{grad} T - \frac{1}{T} \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} - \frac{\operatorname{grad} \Phi}{T} \sum_i \boldsymbol{J}_{iD} e_i$$
$$+ \sum_i \operatorname{div} \frac{G_i}{T} \boldsymbol{J}_{iD} - \sum_i \boldsymbol{J}_{iD} \cdot \operatorname{grad} \frac{G_i}{T} - \frac{N_A}{T} J_A \sum_i \mu_i \nu_i. \tag{7}$$

Die linke Seite dieser Gleichung kann man wegen der Kontinuitätsgleichung (3.1.2./3) und auf Grund der Beziehung (3.1./30) zwischen der substantiellen und der partiellen zeitlichen Ableitung schreiben

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d\varrho S}{dt} + S \operatorname{div} \boldsymbol{v} = \frac{\partial \varrho S}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} \varrho S + \varrho S \operatorname{div} \boldsymbol{v}. \tag{8}$$

Berücksichtigt man

$$\operatorname{div} \varrho S \boldsymbol{v} = \varrho S \operatorname{div} \boldsymbol{v} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} \varrho S \tag{9}$$

nach (3.1./27), so folgt schließlich

$$\varrho \frac{dS}{dt} = \frac{\partial \varrho S}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho S \boldsymbol{v}. \tag{10}$$

Damit erhalten wir aus (7)

$$\frac{\partial \varrho S}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(\varrho S \boldsymbol{v} + \frac{\boldsymbol{J}_Q - \sum\limits_i G_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}}{T}\right) + \frac{1}{T}\operatorname{grad}\frac{1}{T}\cdot \boldsymbol{J}_Q - \frac{1}{T}\boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad}\boldsymbol{v}$$
$$- \sum_i \left(\operatorname{grad}\frac{G_i}{T} + \frac{\operatorname{grad}\Phi}{T}e_i\right)\cdot \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} - \frac{N_\mathrm{A}}{T} J_A \sum_i \mu_i \nu_i. \tag{11}$$

Wir verwenden die Beziehungen $G_i = H_i - TS_i$, $G = H - TS$.
Als Dichte $\boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}}$ des **reduzierten Wärmestromes** definieren wir

$$\boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}} = \boldsymbol{J}_Q - \sum_i H_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}. \tag{12}$$

Der reduzierte Wärmestrom erfaßt nach (12) und (3.1.10./13) den thermischen Strom ohne Konvektion und ohne diffusive Beiträge der einzelnen Komponenten, d. h., bei der Berechnung von $\boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}}$ wird eine einheitliche Geschwindigkeit der Energieströmung zugrunde gelegt.
Wir führen die **generalisierten Kräfte (Triebkräfte)**

$$\boldsymbol{X}_Q = \operatorname{grad}\frac{1}{T} = -\frac{\operatorname{grad}T}{T^2}, \qquad \boldsymbol{X}_\mathrm{R} = -\frac{\boldsymbol{\Pi}}{T},$$
$$\boldsymbol{X}_i = -\left(\operatorname{grad}\frac{G_i}{T} + \frac{\operatorname{grad}\Phi}{T}e_i\right), \qquad A = -\frac{N_\mathrm{A}}{T}\sum_i \nu_i\mu_i \tag{13}$$

und dazu die **generalisierte Stromdichte**

$$\boldsymbol{J}_\mathrm{R} = \operatorname{grad}\boldsymbol{v} \tag{14}$$

ein. Damit folgt auf Grund von (12) aus (11)

$$\frac{\partial \varrho S}{\partial t} = -\operatorname{div}\boldsymbol{J}_S + \sigma_S \tag{15}$$

mit der **Entropiestromdichte**

$$\boldsymbol{J}_S = \varrho S \boldsymbol{v} + \frac{\boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}}}{T} + \sum_i S_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \tag{16}$$

und der Entropiequell- bzw. Entropieproduktionsdichte

$$\sigma_S = \boldsymbol{X}_Q \cdot \boldsymbol{J}_Q + \boldsymbol{X}_\mathrm{R} : \boldsymbol{J}_R + \sum_i \boldsymbol{X}_i \cdot \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} + AJ_A. \tag{17}$$

Die Entropiestromdichte setzt sich nach (16) aus dem **konvektiven** Anteil, dem Anteil der **reduzierten Wärmeströmung** und dem Anteil der **Diffusion** zusammen. Zur Entropieproduktion tragen die **Wärmeleitung**, die **innere Reibung**, die **Diffusion** und die **chemischen Reaktionen** bei.
In der Stromdichte $\boldsymbol{J}_S$ tritt der reduzierte Wärmestrom, in der Produktionsdichte σ_S der gesamte Wärmestrom auf. Um $\boldsymbol{J}_Q$ zu eliminieren, berücksichtigt man die Beziehung

$$\operatorname{grad}\frac{G}{T} = \frac{1}{T}\operatorname{grad}G + G\operatorname{grad}\frac{1}{T} \tag{18}$$

und trennt im Gradienten der freien Enthalpie G den temperaturunabhängigen vom temperaturabhängigen Teil:

$$\operatorname{grad} G = (\operatorname{grad} G)_T + \frac{\partial G}{\partial T} \operatorname{grad} T. \tag{19}$$

Damit folgt wegen

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \tag{20}$$

nach (1.2./11 b) und auf Grund der Verknüpfung (12) zwischen dem chemischen Potential μ und den thermodynamischen Zustandsfunktionen

$$\operatorname{grad} \frac{G_i}{T} = \frac{1}{T} (\operatorname{grad} G_i)_T - \frac{H_i}{T} \operatorname{grad} T. \tag{21}$$

Definiert man die **thermodynamische** bzw. **generalisierte Kraft**

$$\boxed{\boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}} = -\frac{1}{T} (\operatorname{grad} G_i)_T - \frac{e_i \operatorname{grad} \Phi}{T}}, \tag{22}$$

so folgt wegen (12)

$$\boldsymbol{X}_Q \cdot \boldsymbol{J}_Q + \sum_i \boldsymbol{X}_i \cdot \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \boldsymbol{X}_Q \cdot \boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}} + \sum_i \boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}. \tag{23}$$

Damit erhält man für die Dichte der Entropieproduktion aus (17)

$$\boxed{\sigma_S = \boldsymbol{X}_Q \cdot \boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}} + \boldsymbol{X}_\mathrm{R} : \boldsymbol{J}_\mathrm{R} + \sum_i \boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} + AJ_A}. \tag{24}$$

Im vorliegenden Fall finden keine chemischen Reaktionen statt. Da nur eine Komponente vorhanden ist, treten auch keine Diffusionen gegeneinander auf. Wärmeübertragung erfolgt nur durch Konvektion.
Mit den vorgegebenen Werten erhalten wir für die Strömungsgeschwindigkeit $v_z(r)$ längs der Achse des Rohres

$$v_z = \frac{1}{4 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 \cdot (2 \cdot 10^{-2})^2 \text{ m s}^{-1} = 10 \text{ m s}^{-1}.$$

Am Rand ist die Strömungsgeschwindigkeit gleich Null.
Die Entropiestromdichte ist gleich der Dichte der konvektiven Entropieströmung. In der Achse erhalten wir

$$J_S = \varrho S v = 1000 \cdot 1{,}3 \cdot 10 \text{ kJ K}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} = 13 \text{ MJ K}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Die Entropieproduktion hat ihre Ursache in der Viskosität der Strömung. Anstelle (24) erhalten wir somit

$$\sigma_S = -\frac{1}{T} \boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v}. \tag{25}$$

Da nur eine Komponente v_z auftritt, die sich in Richtung der z-Achse nicht ändert, ergibt sich nach (3.1./22)

$$\operatorname{grad} \boldsymbol{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dfrac{\partial v_z}{\partial x} \\ 0 & 0 & \dfrac{\partial v_z}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{26}$$

und auf Grund der Definition des Viskositätstensors in 3.1.7.

$$\boldsymbol{\Pi} = -\eta \begin{pmatrix} 0 & 0 & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & 0 \end{pmatrix}. \tag{27}$$

Damit folgt

$$\boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} = -\eta \left[\left(\frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)^2\right]. \tag{28}$$

In Kugelkoordinaten r, φ, z ist im vorliegenden Fall $\boldsymbol{v}$ eine Funktion der radialen Koordinate r allein, so daß wir

$$\frac{\partial v_z}{\partial x} = \frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}r} \frac{\partial r}{\partial x}, \qquad \frac{\partial v_z}{\partial y} = \frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}r} \frac{\partial r}{\partial y} \tag{29}$$

erhalten. Setzen wir

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \cos \varphi, \qquad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \varphi \tag{30}$$

in (29) ein, so ergibt sich

$$\boldsymbol{\Pi} : \operatorname{grad} \boldsymbol{v} = -\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial r}\right)^2 = -\frac{1}{4\eta} \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}\right)^2 r^2. \tag{31}$$

Aus (25) folgt damit für die Entropieproduktion

$$\sigma_S = \frac{1}{4\eta T} \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}\right)^2 r^2. \tag{32}$$

Längs der Achse ist danach $\sigma_S = 0$. Dagegen erhält man am Rande

$$\sigma_S = \frac{1}{4 \cdot 10^{-3} \cdot 373} \cdot 100^2\,(2 \cdot 10^{-2})^2\ \mathrm{J\,m^{-3}\,s^{-1}\,K^{-1}} = 2{,}68\ \mathrm{J\,m^{-3}\,s^{-1}\,K^{-1}}.$$

A

Aufgaben

A 3.1.1. Beweisen Sie, daß jeder Tensor $\boldsymbol{A}$ in einen symmetrischen Tensor $\boldsymbol{A}_s$ (mit $a_{ik} = a_{ki}$) und einen antimetrischen $\boldsymbol{A}_a$ (mit $a_{ik} = -a_{ki}$) zerlegt werden kann. Berechnen Sie diese Tensoren mit Hilfe des transponierten Tensors $\boldsymbol{A}^T$.

A 3.1.2. Stellen Sie die Cartesischen Komponenten des Wärmestromes nach dem FOURIERschen Ansatz $\boldsymbol{J}_Q = -\lambda \operatorname{grad} T$ für einen anisotropen Festkörper dar. Die Wärmeleitfähigkeit werde durch einen Tensor dargestellt.

A 3.1.3. Berechnen Sie den LAPLACE-Operator $\triangle = \operatorname{div} \operatorname{grad}$ formal aus den Definitionen des Gradienten und der Divergenz durch den Nabla-Operator. Welcher Ausdruck ergibt sich in Cartesischen Koordinaten?

A 3.1.4. Es sei

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ \delta & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Berechnen Sie die Matrizenprodukte $\boldsymbol{AB}$ und $\boldsymbol{BA}$.

A 3.1.5. Es sei

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -\delta & 0 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Berechnen Sie die inneren Produkte des Tensors $\boldsymbol{A}$ mit dem Vektor $\boldsymbol{b}$.

A 3.1.6. Drücken Sie die Größe $(\boldsymbol{A} \cdot \nabla) \cdot \boldsymbol{b}$ durch die doppelte Kontraktion des Tensors $\boldsymbol{A}$ mit dem Tensor $\boldsymbol{b}$ aus.

A 3.1.7. Beweisen Sie $\operatorname{div} c\boldsymbol{a} = c \operatorname{div} \boldsymbol{a} + \boldsymbol{a} \cdot \operatorname{grad} c$.

A 3.1.8. Beweisen Sie $\operatorname{div} \boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{B} = \boldsymbol{a} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{B}^{\mathrm{T}} + \boldsymbol{B} : \operatorname{grad} \boldsymbol{a}$.

A 3.1.9. Beweisen Sie $\operatorname{div} \boldsymbol{a} \circ \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a} \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{b} + \boldsymbol{b} \operatorname{div} \boldsymbol{a}$.

A 3.1.10. Berechnen Sie $\operatorname{div} (c\boldsymbol{a} \circ \boldsymbol{b})$.

A 3.1.11. Wasserdampf strömt am Beobachtungspunkt mit 12 m s^{-1} in Richtung der Achse eines zylindrischen Rohres. Die Geschwindigkeit der Strömung verringere sich in der Fortbewegungsrichtung je Meter um 0,25 m s^{-1}. Wie muß die Masse des Wasserdampfes durch Kondensieren oder Verdampfen geändert werden, wenn a) für den mit der Strömung mitbewegten, b) für den festen Beobachtungspunkt die Dichte des Wasserdampfes unverändert bleiben soll? Die Dichte zum Zeitpunkt der Beobachtung sei 1,5 kg m^{-3}. Sie ändere sich in Richtung der Strömung und nehme dabei je Meter um 10% ab.

A 3.1.12. Unter welcher Bedingung stimmen die substantielle und die ortsbezogene Änderung einer skalaren Größe überein?

A 3.1.13. Ein Gasgemisch werde gleichmäßig nach allen Richtungen in den Raum abgelassen, wobei sich seine Geschwindigkeit je Meter um 1% verringere. An der Beobachtungsstelle im Abstand 20 m vom Zentrum betrage die Dichte 2 kg m^{-3}. Berechnen Sie die substantielle Änderung der Dichte. Wie wirken sich räumliche Dichteänderungen auf die substantielle Dichteänderung aus?

A 3.1.14. Bei der kugelförmigen Ausdehnung einer Gaswolke werde im Abstand 20 m vom Zentrum die Dichte 2 kg m^{-3} und die Geschwindigkeit 8 m s^{-1} gemessen. 25 m vom Zentrum entfernt betrage die Geschwindigkeit 7,60 m s^{-1}. Die Dichte nehme proportional $1/r^3$ ab. Berechnen Sie die Dichteänderung mit der Zeit an einem feststehenden Beobachtungspunkt im Abstand 20 m vom Zentrum.

A 3.1.15. Um einen Heizdraht sei die thermische Energie zylindrisch verteilt. Ihre Dichte betrage im Abstand 1 m vom Heizdraht 100 kJ m^{-3} und nehme mit dem Quadrat der Entfernung ab. Die Energie breite sich mit der Geschwindigkeit 1 cm s^{-1} in Form einer Zylinderwelle in den Raum aus. Wie muß diese Geschwindigkeit räumlich veränderlich sein, damit die Energiedichte, d. h. die Temperatur, zeitlich konstant ist?

A 3.1.16. Ein Gemisch aus Wasserdampf und Wasser ströme gleichmäßig nach allen Richtungen in den Raum. Die Geschwindigkeit des Dampfes betrage 10 m vom Zentrum entfernt 15 m s^{-1}, die des Wassers 25 cm s^{-1}. Die Dichte des Wasserdampfes an dieser Stelle sei 2,0 kg m^{-3}, die der flüssigen Komponente 45,5 kg m^{-3}. Im Abstand 12 m vom Zentrum entfernt werden 12,5 m s^{-1} bzw. 0,30 cm s^{-1} für die Geschwindigkeiten, 1,5 kg m^{-3} bzw. 44 kg m^{-3} für die Dichten gemessen. Je Sekunde kondensiere ein Anteil von einem Prozent des Wasserdampfes in Wasser. Berechnen Sie die zeitliche Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches.

A 3.1.17. Beweisen Sie, daß aus der Massebilanzgleichung die Beziehung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_i c_i = 0$$

folgt.

A 3.1.18. Stellen Sie die Gleichung für die zeitliche Änderung der Dichte in einem isothermen System an einem festen Ort auf, wenn das System nur aus einer Komponente besteht. Welche Gleichung ergibt sich daraus für die Divergenz der Geschwindigkeit, wenn das Medium inkompressibel ist?

A 3.1.19. Stellen Sie durch Summierung über sämtliche Komponenten die Gleichung für die Stromdichte in einem nach außen hin elektrisch neutralen System auf.

A 3.1.20. Stellen Sie aus der Massebilanzgleichung die Bilanzgleichung für die elektrische Ladung in einem Mehrkomponentensystem auf.

A 3.1.21. Wie lautet die EULERsche Gleichung für eine ruhende Flüssigkeit konstanter Dichte, a) auf die keine äußeren Kräfte wirken, b) im homogenen Schwerefeld? Geben Sie die Lösung dieser Gleichung an und bestimmen Sie danach den Druck in 100 m Wassertiefe.

A 3.1.22. Leiten Sie aus dem Differential der freien Enthalpie G eine Formel für die freie Enthalpie in einer ruhenden Flüssigkeit im Erdschwerefeld bei konstanter Temperatur ab. Berechnen Sie daraus die Enthalpiedifferenz zwischen der Flüssigkeit an der Oberfläche und der Flüssigkeit in 100 m Tiefe.

A 3.1.23. In einem zylindrischen Gefäß rotiert eine inkompressible Flüssigkeit mit konstanter Winkelgeschwindigkeit ω um die Achse, die senkrecht zur Erdoberfläche steht. Stellen Sie für die Rotation die EULERschen Gleichungen auf, geben Sie deren allgemeine Lösung $p = p(x, y, t)$ an und bestimmen Sie die Flüssigkeitsoberfläche. Welche Höhendifferenz erreicht die Flüssigkeit in einem Rohr von 10 cm Durchmesser bei vier Umdrehungen je Sekunde?

A 3.1.24. Leiten Sie aus der Konstanz der Entropie eines Flüssigkeitsteilchens bei adiabatischer Strömung die Kontinuitätsgleichung für die Entropie ab.

A 3.1.25. Leiten Sie aus der Bilanzgleichung des Impulses die Bewegungsgleichung für eine imkompressible zähe Flüssigkeit für den Fall ab, daß keine äußeren Kräfte auftreten (NAVIER-STOKESsche Gleichung).

A 3.1.26. Welche Aussage enthält die NAVIER-STOKESsche Gleichung (s. A 3.1.25.) für eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten, von denen eine mit konstanter Geschwindigkeit $\boldsymbol{u}$ parallel zur anderen bewegt wird? Bestimmen Sie die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit zwischen den Platten.

A 3.1.27. Eine Flüssigkeit der Viskosität $\eta = 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1} strömt zwischen zwei Platten, die voneinander den Abstand $h = 1$ cm haben. Geben Sie auf Grund der NAVIER-STOKESschen Gleichung die Geschwindigkeitsverteilung an. Welcher Druckgradient muß auftreten, wenn je cm^2 Strömungsquerschnitt bei einer Dichte $\varrho = 1\,000$ kg m^{-3} eine Ausflußmenge von 1 kg s^{-1} erreicht werden soll?

A 3.1.28. Stellen Sie die Bewegungsgleichung für die Strömung durch ein Rohr mit kreisförmigem Querschnitt auf und integrieren Sie die Gleichung unter der Voraussetzung eines gleichmäßigen Druckabfalls. Berücksichtigen Sie dabei, daß die Geschwindigkeit der Strömung über den gesamten Querschnitt endlich bleiben muß und am Rande Null ist. Stellen Sie die Formel für die Aus- bzw. Durchflußmenge Q je Zeiteinheit auf (HAGEN-POISEUILLEsches Gesetz) und berechnen Sie diese für Wasser ($\eta = 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}) bei 10 cm Querschnitt und 10 Pa m^{-1} Druckabfall.

A 3.1.29. Durch eine schmale rechteckige Rinne aus zwei ebenen Wänden, die voneinander den Abstand 50 cm haben, fließt Wasser. Die Breite der Strömung beträgt 20 m, die mittlere Geschwindigkeit 3 m s^{-1}. Wie groß ist die Entropieproduktion je Sekunde und je Meter Rinne? ($\eta = 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}, $T = 300$ K)

A 3.1.30. Eine Platte der Länge $a = 10$ cm und Breite $b = 60$ cm wird mit der Geschwindigkeit 50 cm s^{-1} über eine 20 cm hohe Flüssigkeit der dynamischen Viskosität $\eta = 10^{-1}$ kg m^{-1} s^{-1} gezogen. Berechnen Sie die Entropieproduktion. ($T = 300$ K)

A 3.1.31. Durch ein zylindrisches Rohr von 4 cm Durchmesser strömt Wasser mit einem Druckabfall 15 Pa m^{-1}. Berechnen Sie die Entropieproduktion auf der Achse infolge der Reibung. ($\eta = 10^{-3}$ kg m^{-1} s^{-1}, $T = 300$ K)

A 3.1.32. In den höheren Schichten der Atmosphäre werde für den Energiestrom zur Erde infolge der Strahlung die Größe 125 W m^{-2} gemessen. Der Temperaturgradient betrage 8,4 K je Kilometer, die Temperatur 1000 K. Wie groß ist die Entropieproduktion?

A 3.1.33. Im elektrischen Feld der Stärke 15 kV m^{-1} driften Wasserstoffionen mit der

Geschwindigkeit 6 m s^{-1}, Sauerstoffionen mit der Geschwindigkeit 25 cm s^{-1}. Die beiden Ionenarten seien im Volumenverhältnis zwei Anteile Wasserstoff zu drei Anteilen Sauerstoff gemischt. Berechnen Sie die Entropieproduktion infolge der Diffusion, wenn die Gesamtkonzentration $N = 10^{20}$ m^{-3}, die Temperatur 10^7 K beträgt.

3.2. Irreversible Prozesse nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht



Einführung

Phänomenologische Gleichungen

Die Entropieproduktion eines irreversiblen Prozesses kann auf Grund der GIBBSschen Fundamentalgleichung (3.1./42) bzw. (2.2./5) berechnet werden. Jeder Prozeß setzt sich aus einzelnen Teilprozessen zusammen (vgl. 3.1.11.). Die Entropieproduktionsdichte σ_S des komplexen Prozesses folgt additiv aus den Produktionsdichten σ_{Sj} der einzelnen Teilprozesse. Schreibt man nach (3.1.11./17) die Produktionsdichte eines Teilprozesses als Produkt einer **generalisierten thermodynamischen Kraft** X_j und einer **generalisierten Stromdichte** J_j, so erhält man für die Entropieproduktionsdichte des komplexen Prozesses

$$\boxed{\sigma_S = \sum_j \sigma_{Sj} = \sum_j X_j J_j}. \tag{1}$$

X_j und J_j können Skalare, Vektoren oder Tensoren sein. Dementsprechend erfolgt die Verknüpfung der beiden Größen durch die einfache Multiplikation, die skalare Multiplikation oder durch die doppelte Kontraktion. Das Produkt σ_{Sj} hat in jedem Falle die Maßeinheit J K^{-1} m^{-3} s^{-1}. Die Maßeinheit für J_j ist im allgemeinen die einer Entropiestromdichte J K^{-1} m^{-2} s^{-1}, für X_j demzufolge m^{-1}. Es werden jedoch auch davon abweichende Festlegungen eingeführt. Das gilt z. B. für den thermischen Strom, bei dem die Dichte des Energiestromes und der Gradient von $\frac{1}{T}$ konjugierte Größen sind.

Beispiel 3.2.1. **Entropieproduktionsdichte**

Aus einer Kugel von 1 cm Radius werden je Sekunde 500 kJ Energie abgestrahlt. Die Temperatur betrage 20000 K, das Temperaturgefälle an der Kugeloberfläche sei durch

$$|\text{grad } T| = \left|\frac{\Delta T}{\Delta r}\right| = 8000 \text{ K cm}^{-1}$$

festgelegt. Die Wärmeströmung erfolge mit der Stromdichte

$$J_Q = \frac{500 \text{ kJ}}{4\pi(0{,}01)^2 \text{ m}^2} = 3{,}98 \cdot 10^5 \text{ kJ m}^{-2}.$$

Als Entropieproduktionsdichte σ_S erhält man nach (3.1.10./13) und (3.1.11./17) (T wächst zum Kugelmittelpunkt hin, grad T ist also negativ einzusetzen)

$$\sigma_S = \frac{3{,}98 \cdot 10^5 \cdot 8 \cdot 10^5}{(2 \cdot 10^4)^2} \text{ kJ K}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 796 \text{ kJ K}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Verwendet man die Dichte des Entropiestromes als generalisierte Stromdichte,

$$J_S = \frac{J_Q}{T} = \frac{3{,}98 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^4} \text{ kJ m}^{-2}\text{ K}^{-1} = 19{,}9 \text{ kJ m}^{-2}\text{ K}^{-1},$$

so gehört dazu die thermodynamische Kraft

$$X = \frac{-1}{T}\frac{\Delta T}{\Delta r} = \frac{8 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2}} \text{ m}^{-1} = 40 \text{ m}^{-1}$$

als konjugierte Größe. Das Produkt $J_S X$ liefert den gleichen Wert wie das Produkt $\boldsymbol{J}_Q \cdot \operatorname{grad} \frac{1}{T}$. Die Festlegung der generalisierten Ströme und der generalisierten Kräfte ist nicht eindeutig.

Wärmeleitung und Diffusion

Die Wärmestromdichte $\boldsymbol{J}_Q$ ist in erster Näherung proportional dem Temperaturgefälle grad T. Sie hängt außerdem von der Wärmeleitfähigkeit λ des Stoffes ab, die in kJ s^{-1} m^{-1} K^{-1} gemessen wird:

$$\boxed{\boldsymbol{J}_Q = -\lambda \operatorname{grad} T}. \tag{2}$$

Definiert man als generalisierte Stromdichte $\boldsymbol{J}_j$ und als generalisierte Kraft $\boldsymbol{X}_j$

$$\boldsymbol{J}_j = \boldsymbol{J}_Q, \qquad \boldsymbol{X}_j = \operatorname{grad} \frac{1}{T} = -\frac{\operatorname{grad} T}{T^2},$$

so folgt für die Verknüpfung zwischen der generalisierten Stromdichte und der generalisierten Kraft

$$J_j = L_{jj} X_j \tag{3}$$

mit dem Koeffizienten

$$L_{jj} = \lambda T^2. \tag{4}$$

Gleichung (2) wird als **Fourierscher Ansatz** bezeichnet.
Bei der Diffusion besteht zwischen Stromdichte und generalisierter Kraft ein der Gleichung (2) entsprechender Zusammenhang. Es bezeichne $\boldsymbol{J}_N$ die Stromdichte, N die Konzentration der Masseteilchen, d. h. ihre Anzahl je m^3. Als Beziehung zwischen der Stromdichte $\boldsymbol{J}_N$ und dem Konzentrationsgefälle grad N gilt in erster Näherung

$$\boxed{\boldsymbol{J}_N = -D \operatorname{grad} N}. \tag{5}$$

(5) wird als **I. Ficksches Gesetz** bezeichnet. D heißt Diffusionskoeffizient (Maßeinheit m^2 s^{-1}).
Ein Temperaturgradient ruft jedoch nicht nur einen thermischen Strom hervor. In den Gebieten höherer Temperatur ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen größer als in den Gebieten niedrigerer Temperatur. Infolgedessen bewegen sich Teilchen aus Gebieten höherer Temperatur nach Gebieten niedrigerer Temperatur im Mittel mit größerer Geschwindigkeit als in der entgegengesetzten Richtung.

Daraus resultiert ein Diffusionsstrom aus Gebieten höherer nach Gebieten niedrigerer Temperatur, der sich auf den durch Konzentrationsunterschiede ausgelösten Strom überlagert. Der Effekt eines als Folge von Temperaturunterschieden auftretenden Diffusionsstromes heißt **Thermodiffusion.**
In gleicher Weise führen Konzentrationsunterschiede zu einem thermischen Strom. Dieser Effekt heißt **Diffusionsthermoeffekt** bzw. **Dufour-Effekt.**

Definition des Zustandes nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht

In einem thermodynamischen System wirkt jede generalisierte Kraft auf jeden generalisierten Strom. Befindet sich das System im Gleichgewicht, so verschwinden sämtliche generalisierten Kräfte und Ströme. Wird das Gleichgewicht gestört, so wachsen die Ströme zunächst proportional den auslenkenden Kräften. Dieser Zustand, in dem zwischen den Kräften X_k und den Stromdichten J_j mit der linearen Verknüpfung

$$\boxed{J_j = \sum_{k=1}^{n} L_{jk} X_k} \qquad (j = 1, \ldots, n) \tag{6}$$

gerechnet werden kann, wird als Zustand nahe dem Gleichgewicht definiert. Die Gleichungen (6) heißen **phänomenologische Gleichungen**, die Koeffizienten L_{jk} phänomenologische Koeffizienten.
Aus (1) und (6) ergibt sich die Entropieproduktionsdichte

$$\sigma_S = \sum_{j,k} L_{jk} X_j X_k . \tag{7}$$

Faßt man sämtliche Stromdichten J_j und die Kräfte X_k in den n-dimensionalen Vektoren

$$\boldsymbol{J} = \begin{pmatrix} J_1 \\ \vdots \\ J_n \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{X} = \begin{pmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_n \end{pmatrix}, \tag{8}$$

die phänomenologischen Koeffizienten L_{jk} in dem Tensor

$$\boldsymbol{L} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \ldots & L_{1n} \\ & & \vdots & \\ L_{n1} & L_{n2} & \ldots & L_{nn} \end{pmatrix} \tag{9}$$

zusammen, so kann man (6) in der Form

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L}\boldsymbol{X} \tag{10}$$

schreiben.
Prozesse, deren Fluß nur von der in der Entropieproduktion auftretenden konjugierten thermodynamischen Kraft abhängen, d. h. die durch den phänomenologischen Koeffizienten L_{jj} in der Hauptdiagonalen beschrieben werden, heißen **direkte** oder **einfache irreversible Prozesse**. Dazu gehören die Wärmeleitung nach dem Fourierschen Ansatz, die Diffusion nach dem I. Fickschen Gesetz, die Elektrizitätsleitung nach dem Ohmschen Gesetz.
Erscheinungen, die auf phänomenologische Koeffizienten L_{jk} $(j \neq k)$ außerhalb der

Hauptdiagonalen, d. h. auf nichtkonjugierte Kräfte zurückzuführen sind, heißen **Kreuzeffekte.** Sie sind in ihrem quantitativen Ausmaß bedeutend kleiner als die direkten Effekte. Beispiele für Kreuzeffekte sind die Thermodiffusion und der DUFOUR-Effekt.

Onsager-Casimirsche Reziprozitätsbeziehungen

Zwischen den phänomenologischen Koeffizienten bestehen Beziehungen, die zwischen den Kreuzeffekten zu gegenseitigen Abhängigkeiten führen und die Anzahl der zu bestimmenden Größen einschränken. Aus statistischen Untersuchungen, die sich auf molekulare Modelle stützen, folgen die **Onsager-Casimirschen Reziprozitätsbeziehungen**

$$\boxed{L_{jk} = \varepsilon_j \varepsilon_k L_{kj}} \tag{11}$$

mit

$$\varepsilon_j \text{ bzw. } \varepsilon_k = \begin{cases} +1 & \text{für } X_j(t) = X_j(-t) \text{ bzw. } X_k(t) = X_k(-t) \\ -1 & \text{für } X_j(t) = -X_j(-t) \text{ bzw. } X_k(t) = -X_k(-t). \end{cases}$$

Für $\varepsilon_j = \varepsilon_k = 1$ ergeben sich die **Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen**

$$\boxed{L_{jk} = L_{kj}}\,. \tag{12}$$

Die ONSAGERschen Beziehungen müssen z. B. für die Bewegung elektrischer Ladungen im Magnetfeld sowie bei CORIOLIS-Kräften durch die allgemeineren ONSAGER-CASIMIRschen Beziehungen ersetzt werden.

Beispiel 3.2.2. **Onsager-Casimirsche Beziehungen**

Im Falle eines Magnetfeldes B gilt

$$L_{ij}(\boldsymbol{B}) = -L_{ji}(-\boldsymbol{B}),$$

d. h., es ist mit den ONSAGER-CASIMIRschen Beziehungen zu rechnen.

Symmetriebeschränkungen

Die Möglichkeiten des Auftretens von Kreuzeffekten werden durch **Symmetriebeschränkungen** reduziert. Für isotrope Medien legen die Symmetriebeschränkungen fest, daß nur solche Kräfte und Flüsse gekoppelt sein können, die dieselbe tensorielle Ordnung aufweisen. Unterscheiden sich zwei Größen tensoriell um den Wert eins, so sind Kreuzeffekte nicht möglich.

Beispiel 3.2.3. **Symmetriebeschränkung**

Zwischen der Reibung (Tensor zweiter Stufe) und der Diffusion (Vektor) ist kein Kreuzeffekt möglich. Dagegen werden die Wärmeleitung und die Diffusion durch Vektoren dargestellt. Zwischen der Wärmeleitung und der Diffusion sind daher Kreuzeffekte möglich. Die ONSAGERschen Beziehungen verknüpfen sie miteinander.

Unterscheiden sich Flüsse und Ströme zweier Effekte tensoriell um den Wert zwei, so sind Kreuzeffekte möglich, wenn vom Tensor der Ordnung $n + 2$ ein Anteil der Ordnung n abgespalten werden kann, was mathematisch möglich ist.

Beispiel 3.2.4. **Reibung und chemische Reaktion**

Die Reibung wird durch einen Tensor zweiter Stufe dargestellt (vgl. (3.1.7./6) bzw. (3.1.8.)). Sie kann in die Schub- und die Volumenreibung unterteilt werden (vgl. A 3.2.21.). Die Volumenreibung läßt sich in der Form

$$\Pi = -\eta \operatorname{div} \boldsymbol{v}$$

darstellen. Sie besitzt daher skalaren Charakter. Da chemische Reaktionen durch Skalare dargestellt werden, ist ein Kreuzeffekt zwischen der Volumenreibung und einer chemischen Reaktion möglich. Er wurde jedoch noch nicht nachgewiesen.

Entropieproduktion nahe dem Gleichgewichtszustand

Die Entropie S eines abgeschlossenen Systems nahe dem Gleichgewicht wächst durch Veränderung der thermodynamischen Zustandsgrößen, bis ein Maximalwert erreicht wird. Mit dem Maximum ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht. Allgemein gilt somit

$$\boxed{(\mathrm{d}S)_{\text{abgeschl.}} = \mathrm{d}_i S \geqq 0}\,. \tag{13}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für den Gleichgewichtszustand. Gl. (13) heißt **Evolutionsbedingung**, die Größe

$$\boxed{P = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}} \tag{14}$$

Entropieproduktion. Nach (13) ist P in der Nähe des Gleichgewichts eine konkave Funktion nach Bild 3.2.1.

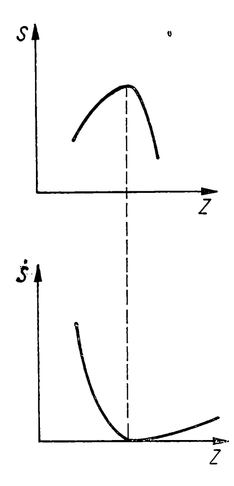


Bild 3.2.1. Entropie S und Entropieproduktion P in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes

Mit der Entropieproduktionsdichte σ_S nach (3.1.10./17) ist P durch die Gleichung

$$P = \int_V \sigma_S \, \mathrm{d}V \tag{15}$$

verbunden.
Die Entropieproduktion P bzw. die Entropieproduktionsdichte σ_S nehmen außerhalb des Gleichgewichts positive Werte an und verschwinden im Gleichgewichtszustand:

$$\sigma_S = \frac{\partial_i}{\partial t}(\varrho S) = \left(\frac{\partial_i S}{\partial t}\right)_{\text{Volumeneinheit}} \geqq 0 \tag{16}$$

bzw.

$$P \geqq 0. \tag{17}$$

Der Verlauf der Entropieproduktion ist ebenfalls in Bild 3.2.1 dargestellt. Für die generalisierten Ströme und Kräfte J_j und X_j gilt somit nach (1) nahe dem Gleichgewicht

$$\sum_j X_j J_j \geqq 0. \tag{18}$$



Probleme

3.2.1. Isotherme Diffusion

Stellen Sie die Gleichungen für die Entropieproduktion durch Diffusion auf und zerlegen Sie die generalisierte Kraft in die Anteile a) der Veränderung des hydrostatischen Druckes, b) der Konzentrationsänderung, c) des angelegten elektrischen Feldes bzw. der äußeren Kraft.
Berechnen Sie die einzelnen Anteile der generalisierten Kraft für die Diffusion von Natriumionen in Wasser von 300 K. Ihre Konzentration betrage 10^{-4} kmol m^{-3} und nehme je Meter um fünf Prozent ab. Der hydrostatische Druck der Flüssigkeit verändere sich um 10 Pa m^{-1}. Die Flüssigkeit befinde sich in einem elektrischen Feld der Stärke 0,1 V m^{-1}.

Lösung:

Nach (3.1.11./24) ist die Entropieproduktion je Kubikmeter für den isothermen Diffusionsprozeß eines Systems aus k Komponenten durch

$$\sigma_{SD} = \sum_i \boldsymbol{X}_{iT} \cdot \boldsymbol{J}_{iD} \tag{1}$$

gegeben. Darin kennzeichnet

$$\boldsymbol{X}_{iT} = -\frac{1}{T}(\operatorname{grad} G_i)_T - \frac{1}{T} e_i \operatorname{grad} \Phi \tag{2}$$

die verallgemeinerte thermodynamische Kraft der i-ten Komponente. Die freie Enthalpie G_i und die Ladungsdichte e_i sind auf ein Kilogramm Masse bezogen. Φ gibt das elektrische Potential in Volt an. Liegen keine elektrischen Kräfte vor, so ist in (2) $-e_i \operatorname{grad} \Phi$ durch die äußere Kraft $\boldsymbol{F}_i$ je Kilogramm Masse zu ersetzen.
Auf Grund der Definitionsgleichung

$$\boldsymbol{J}_{iD} = \varrho_i(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}) \tag{3}$$

nach (3.1.4./9), worin $\boldsymbol{v}$ die mittlere bzw. Konvektionsgeschwindigkeit, $\boldsymbol{v}_i$ die Geschwindigkeit der i-ten Komponente bezeichnen, folgt

$$\sum_{i=1}^{k} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \boldsymbol{J}_{k\mathrm{D}} = -\sum_{i=1}^{k-1} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}. \tag{4}$$

Aus (1) erhalten wir daher

$$\sigma_{\mathrm{SD}} = \sum_{i=1}^{k-1} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{X}_i - \sum_{i=1}^{k-1} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \boldsymbol{X}_k = \sum_{i=1}^{k-1} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot (\boldsymbol{X}_i - \boldsymbol{X}_k). \tag{5}$$

Drückt man die Dichte des Diffusionsstromes für die i-te Komponente nach (3.2./6) durch den Ansatz

$$\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \sum_{j=1}^{k-1} L_{ij} \boldsymbol{X}_j \tag{6}$$

aus, so folgt auf Grund der Beziehung (4)

$$\boxed{\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \sum_{j=1}^{k-1} L_{ij} (\boldsymbol{X}_j - \boldsymbol{X}_k)}\,. \tag{7}$$

(7) gilt für die $k - 1$ Komponenten $i = 1, \ldots, k - 1$. $\boldsymbol{J}_{k\mathrm{D}}$ ergibt sich nach (4). Das System aus k Komponenten enthält somit nur $k - 1$ unabhängige Konzentrationen, was bei der Bildung des totalen Differentials zu beachten ist.
Um den Einfluß des Druckabfalles auf die Diffusion zu bestimmen, berücksichtigen wir $G_i = G_i(T, p, \hat{c}_i)$ und zerlegen

$$(\operatorname{grad} G_i)_T = \frac{\partial G_i}{\partial p} \operatorname{grad} p + \sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial G_i}{\partial \hat{c}_j} \operatorname{grad} \hat{c}_j. \tag{8}$$

$\hat{c}_i$ gibt nach (3.1.4./6a) den Masseanteil der i-ten Komponente an. Auf Grund der Beziehungen

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial p}\right)_{T,\hat{c}_j} = V_i \tag{9}$$

nach 1.2. und

$$\frac{\partial G_i}{\partial \hat{c}_j} \operatorname{grad} \hat{c}_j = \frac{\partial G_i}{\partial c_j} \operatorname{grad} c_j = \frac{N_{\mathrm{A}}}{M_i} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \operatorname{grad} c_j, \tag{10}$$

mit $\hat{c}_i = \varrho_i/\varrho$, $c_i = N_i/N$ nach (2.4./5), lassen sich die Summanden in (8) umformen.
Bei schwacher Konzentration der Ionen folgt aus (2.4./7)

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} = \frac{\partial}{\partial c_j} kT \ln c_i = \frac{kT}{c_i} \delta_{ij} \tag{11}$$

mit

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j. \end{cases} \tag{12}$$

Daraus erhält man bei schwacher Konzentration

$$\sum_{j=1}^{k-1} \frac{\partial G_i}{\partial \hat{c}_j} \operatorname{grad} \hat{c}_j = \frac{N_{\mathrm{A}} kT}{M_i \hat{c}_i} \operatorname{grad} \hat{c}_i = \frac{RT}{M_i \hat{c}_i} \operatorname{grad} \hat{c}_i. \tag{13}$$

Für die verallgemeinerte thermodynamische Kraft $X_{i\mathrm{T}}$ ergibt sich daraus nach (2)

$$\boxed{X_{i\mathrm{T}} = -\frac{V_i}{T}\,\mathrm{grad}\,p - \frac{R}{M_i\hat{c}_i}\,\mathrm{grad}\,\hat{c}_i - \frac{e_i\,\mathrm{grad}\,\Phi}{T}}\,. \qquad (14)$$

Mit den vorgegebenen Größen erhalten wir für das spezifische Volumen der Natriumionen ($M_i = 23{,}0$ kg kmol^{-1})

$$V_i = \frac{1}{23{,}0 \cdot 10^{-4}}\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}} = 435\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}.$$

Die spezifische Ladung ist gleich

$$e_i = \frac{N_\mathrm{A}e}{M_i} = \frac{F}{M_i} = \frac{9{,}65 \cdot 10^7}{23{,}0}\ \mathrm{A\,s\,kg^{-1}} = 4{,}20 \cdot 10^6\ \mathrm{A\,s\,kg^{-1}}.$$

Darin bedeutet $F = N_\mathrm{A}e$ die FARADAY-Konstante, e die elektrische Elementarladung. Es folgt für die einzelnen Summanden der generalisierten Kraft

$$\frac{V_i}{T}\,\mathrm{grad}\,p = \frac{435}{300} \cdot 10\ \mathrm{m\,s^{-2}\,K^{-1}} = 14{,}5\ \mathrm{m\,s^{-2}\,K^{-1}},$$

$$\frac{e_i\,\mathrm{grad}\,\Phi}{T} = \frac{4{,}20 \cdot 10^6 \cdot 0{,}1}{300}\ \mathrm{m\,s^{-2}\,K^{-1}} = 1400\ \mathrm{m\,s^{-2}\,K^{-1}},$$

$$\frac{R}{M_i\hat{c}_i}\,\mathrm{grad}\,\hat{c}_i = \frac{8{,}314 \cdot 10^3}{23{,}0}\,0{,}05\ \mathrm{m\,s^{-2}\,K^{-1}} = 18{,}1\ \mathrm{m\,s^{-2}\,K^{-1}}.$$

Die Bewegung der Ionen wird durch das elektrische Feld bestimmt. Die Diffusion infolge der Druck- und der Konzentrationsunterschiede kann dagegen vernachlässigt werden.

3.2.2. Druckdiffusion

Stellen Sie die Gleichungen für den Massetransport in einem System aus zwei elektrisch nicht geladenen Komponenten auf. Bestimmen Sie die Konzentrationskoeffizienten unter der Voraussetzung mechanischen Gleichgewichts.
Ein kreiszylindrisches Gefäß enthalte Uran in der Konzentration 1 kg m^{-3}, das Isotop ^{235}U in der relativen Konzentration $\hat{c}_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, ^{238}U $\hat{c}_2 = 0{,}993$. Die Temperatur betrage $T = 3000$ K. Bestimmen Sie die relative Konzentration in Abhängigkeit vom Achsenabstand, wenn der Kreiszylinder mit der Frequenz $f = 500$ Hz rotiert.

Lösung:

Für das System aus zwei Komponenten erhalten wir nach (3.2.1./7) die Stromdichte

$$\boldsymbol{J}_{1\mathrm{D}} = L_{11}(\boldsymbol{X}_{1\mathrm{T}} - \boldsymbol{X}_{2\mathrm{T}})\,. \qquad (1)$$

Da keine elektrisch geladenen Teilchen auftreten, haben wir in der Gleichung für die thermodynamische Kraft die spezifische Kraft $\boldsymbol{F}_i$ anstelle $-e_i\,\mathrm{grad}\,\Phi$ einzusetzen. Für die Differenz der thermodynamischen Kräfte folgt damit

$$\boldsymbol{X}_{1\mathrm{T}} - \boldsymbol{X}_{2\mathrm{T}} = \frac{V_2 - V_1}{T}\,\mathrm{grad}\,p + R\left(\frac{\mathrm{grad}\,\hat{c}_2}{M_2\hat{c}_2} - \frac{\mathrm{grad}\,\hat{c}_1}{M_1\hat{c}_1}\right) + \frac{\boldsymbol{F}_1 - \boldsymbol{F}_2}{T}\,. \qquad (2)$$

Im Kraftfeld der Zentrifuge ist die spezifische Kraft durch

$$\boldsymbol{F}_1 = \boldsymbol{F}_2 = \boldsymbol{F} = \omega^2\boldsymbol{r} \qquad (3)$$

gegeben, d. h., die Differenz der spezifischen Kräfte verschwindet. Nach der EULERschen Gleichung (3.1.6./4a) gilt im Kraftfeld $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ die Gleichung

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla)\, \boldsymbol{v} = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p + \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}). \tag{4}$$

Das mechanische Gleichgewicht ist durch das Verschwinden der Strömung, d. h. durch $\boldsymbol{v} = 0$ gekennzeichnet. Anstelle (4) gilt daher im mechanischen Gleichgewicht

$$\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}). \tag{5}$$

Im vorliegenden Fall folgt

$$\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p = \omega^2 \boldsymbol{r}. \tag{6}$$

Für die Gradienten der relativen Konzentration ergibt sich wegen

$$\hat{c}_1 + \hat{c}_2 = 1 \tag{7}$$

die Gleichung

$$\operatorname{grad} \hat{c}_1 = -\operatorname{grad} \hat{c}_2. \tag{8}$$

Damit erhalten wir aus (2)

$$\boldsymbol{X}_{1\mathrm{T}} - \boldsymbol{X}_{2\mathrm{T}} = \frac{V_2 - V_1}{T} \varrho \omega^2 \boldsymbol{r} - R \operatorname{grad} \hat{c}_1 \left(\frac{1}{M_1 \hat{c}_1} + \frac{1}{M_2 \hat{c}_2} \right). \tag{9}$$

Wir setzen (9) in (1) ein und lösen nach grad $\hat{c}_1$ auf. Es folgt

$$\operatorname{grad} \hat{c}_1 = \frac{V_2 - V_1}{RT} \varrho \omega^2 \boldsymbol{r} \frac{M_1 M_2 c_1 c_2}{M_1 \hat{c}_1 + M_2 \hat{c}_2} - \frac{\boldsymbol{J}_{1\mathrm{D}}}{L_{11} R} \frac{M_1 M_2 \hat{c}_1 \hat{c}_2}{M_1 \hat{c}_1 + M_2 \hat{c}_2}. \tag{10}$$

Im Gleichgewicht ist $\boldsymbol{J}_{1\mathrm{D}} = 0$, und wir erhalten

$$\operatorname{grad} \hat{c}_1 = \frac{V_2 - V_1}{RT} \varrho \omega^2 \boldsymbol{r} \frac{M_1 M_2 \hat{c}_1 \hat{c}_2}{M_1 \hat{c}_1 + M_2 \hat{c}_2}. \tag{11}$$

Für $V_1 > V_2$ verringert sich $\hat{c}_1$ mit zunehmenden Werten r. Die Komponente mit dem größeren spezifischen Volumen wird im Bereich niedrigeren hydrostatischen Druckes, d. h. in der Umgebung der Achse, angereichert.

Die spezifischen Volumina sind von den relativen Konzentrationen abhängig. Bezeichnet V das spezifische Volumen des gesamten Stoffes, so ist

$$V_1 = \frac{V}{\hat{c}_1}, \qquad V_2 = \frac{V}{\hat{c}_2} = \frac{V}{1 - \hat{c}_1}. \tag{12}$$

Das Produkt der spezifischen Masse mit dem spezifischen Volumen ist nach Definition dieser Größen gleich eins. Rechnen wir genähert mit $M_1 \approx M_2 = M$ und

$$\hat{c}_1 \ll \hat{c}_2 \approx 1, \tag{13}$$

so folgt aus (11), wenn man

$$\operatorname{grad} \hat{c}_1 = \frac{\mathrm{d}\hat{c}_1}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}} \tag{14}$$

einsetzt,

$$\frac{\mathrm{d}\hat{c}_1}{\mathrm{d}\boldsymbol{r}} = -\frac{M\omega^2}{RT} (1 - 2\hat{c}_1)\, \boldsymbol{r}. \tag{15}$$

Da nur eine Abhängigkeit von den radialen Koordinaten r auftritt, kann $\boldsymbol{r}$ durch r ersetzt werden.
Unter der Voraussetzung (13) ergibt sich aus (15) durch Lösung der Differentialgleichung für die Abnahme der relativen Konzentration der ^{235}U-Atome mit wachsendem Abstand von der Achse

$$\hat{c}_1 = \hat{c}_{10} - \frac{M\omega^2}{2RT} r^2. \tag{16}$$

$\hat{c}_{10}$ kennzeichnet die relative Konzentration in der Achse.
Mit zunehmender Anreicherung von ^{235}U kommt der Summand $-2\hat{c}_1$ in (15) zur Geltung, und der absolute Betrag des Gradienten verkleinert sich. Im zweiten Summanden in (16) erhalten wir im vorliegenden Fall

$$\frac{M\omega^2}{2RT} = \frac{238 \cdot 4\pi^2 \cdot 500^2}{2 \cdot 8{,}314 \cdot 10^3 \cdot 3000}\ \mathrm{m}^{-2} = 47\ \mathrm{m}^{-2}.$$

Vom Maximalwert $\hat{c}_{10}$ in der Achse verringert sich hiernach unter den angegebenen Bedingungen im Abstand 1 cm von der Achse die relative Konzentration um $4{,}7 \cdot 10^{-3}$.

3.2.3. Elektronenkonzentration und -beweglichkeit in Metallen

In metallischen Leitern erfolgt die Elektrizitätsleitung im wesentlichen durch Elektronen. Zu bestimmen sind die Konzentration und die Driftgeschwindigkeit der freien Elektronen in Kupfer. Hierzu wird ein Kupferstreifen nach Bild 3.2.2 einem elektrischen Feld in Längsrichtung und einem magnetischen Feld in Querrichtung ausgesetzt. Der Potentialabfall des elektrischen Feldes sei 0,01 V m^{-1}. Die Flußdichte des magnetischen Feldes betrage 1,1 V s m^{-2}. Infolge des angelegten Magnetfeldes werden zwischen der rechten und der linken Fläche des Streifens 3,4 μV gemessen. Die Breite des Streifens betrage 10 cm. Kupfer hat die relative Atommasse 63,6, die Dichte 8,9. Seine spezifische elektrische Leitfähigkeit ist $\gamma = 0{,}57 \times 10^8\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$. Welcher Wert ergibt sich für die Anzahl der Ladungsträger je Kubikmeter, wenn reine Elektronenleitung vorausgesetzt wird? Welche Driftgeschwindigkeit haben die Elektronen im elektrischen Feld 1 V m^{-1}? Welcher Wert ergibt sich daraus für den phänomenologischen Koeffizienten L_{11}?

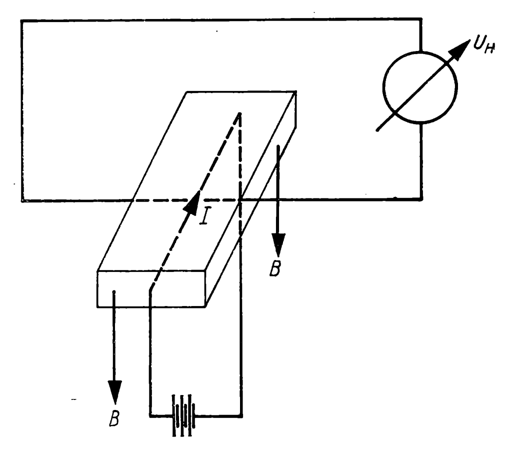


Bild 3.2.2. Messung der HALL-Spannung in einem Elektronenleiter

Lösung:

Das magnetische Feld mit der Flußdichte $\boldsymbol{B}$ wirkt auf die mit der Driftgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}_i$ bewegte Elektronenladung $e^- = -e$ mit der Kraft

$$\boldsymbol{F}_m = e^-\boldsymbol{v}_i \times \boldsymbol{B}. \tag{1}$$

Sie führt dazu, daß sich die Elektronen, beobachtet in Richtung des elektrischen Stromes I, auf der linken Seite des Streifens ansammeln. Dadurch wird ein elektrisches Feld $\boldsymbol{E}_{\mathrm{H}}$ aufgebaut. Im Gleichgewichtszustand besteht die Beziehung

$$e^-\boldsymbol{v}_i \times \boldsymbol{B} + e^-\boldsymbol{E}_{\mathrm{H}} = 0. \tag{2}$$

Hieraus folgt

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{H}} = -\boldsymbol{v}_i \times \boldsymbol{B}. \tag{3}$$

Bezeichnet a die Breite des Streifens, so erhält man für die der Messung zugängliche Spannung

$$U_{\mathrm{H}} = E_{\mathrm{H}}a = v_i B a. \tag{4}$$

Der Effekt der durch das angelegte Magnetfeld erzeugten elektrischen Spannung heißt **Hall-Effekt**, U_{H} HALL-Spannung, $\boldsymbol{E}_{\mathrm{H}}$ HALL-Feldstärke. Bezeichnet $e_i = -e/m_{\mathrm{e}}$ die elektrische Ladung je Kilogramm Elektronenmasse (e elektrische Elementarladung, m_{e} Elektronenmasse), so ergibt sich für die Stromdichte nach (3.1.10./16a)

$$\boldsymbol{J} = e_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \tag{5}$$

mit

$$\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \varrho_i(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}) \tag{6}$$

nach (3.1.4./9). ϱ_i bedeutet die Massedichte der Elektronen in kg m^{-3}. Die Größe

$$\boldsymbol{v} = \sum_i \frac{\varrho_i \boldsymbol{v}_i}{\varrho} \tag{7}$$

bezeichnet die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen (Elektronen und Atome) unter dem Einfluß der äußeren Kraft. Die mittlere Driftgeschwindigkeit der Atome des Gitters kann gleich Null gesetzt werden. Da die Elektronenmasse klein gegen die Atommasse ist, kann man mit $v = 0$ rechnen und demzufolge

$$\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \varrho_i \boldsymbol{v}_i \tag{8}$$

setzen.

Für die elektrische Stromdichte ergibt sich somit nach (5)

$$\boldsymbol{J} = e_i \varrho_i \boldsymbol{v}_i. \tag{9}$$

Die Masse ϱ_i der Elektronen je Kubikmeter kann mittels

$$\varrho_i = N_i m_{\mathrm{e}} \tag{10}$$

durch die Anzahl der Ladungen je Kubikmeter und die Elektronenmasse ersetzt werden. Nach dem OHMschen Gesetz ist die elektrische Stromdichte mit dem angelegten elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ bzw. dem Potential Φ durch

$$\boldsymbol{J} = \gamma \boldsymbol{E} = -\gamma \operatorname{grad} \Phi \tag{11}$$

verknüpft. Damit folgt

$$N_i e \boldsymbol{v}_i = \gamma \operatorname{grad} \Phi. \tag{12}$$

Nach (12) ist die Driftgeschwindigkeit $\boldsymbol{v}_i$ der Ladungsträger dem Potentialabfall proportional. Als **Beweglichkeit** b_i der Ladungsträger wird ihre Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld

1 V m^{-1} definiert. Für den Betrag der Driftgeschwindigkeit gilt somit

$$\boxed{v_i = b_i \, |\text{grad}\, \Phi|}\,. \tag{13}$$

Positive Ladungsträger, z. B. positive Ionen, bewegen sich in Richtung des angelegten elektrischen Feldes, negative Ladungsträger entgegen dem elektrischen Feld. Anstelle (13) kann man somit

$$\boldsymbol{v}_+ = b_+\boldsymbol{E} \quad \text{bzw.} \quad \boldsymbol{v}_- = -b_-\boldsymbol{E} \tag{13a}$$

schreiben.
Setzt man (13) in (12) ein, so ergibt sich durch Auflösen nach der Konzentration N_i der Ladungsträger

$$N_i = \frac{\gamma}{eb_i}. \tag{14}$$

Aus (4) folgt in Verbindung mit der Definitionsgleichung (17)

$$b_i = \frac{U_\text{H}}{|\text{grad}\, \Phi|\, Ba}. \tag{15}$$

Mit der Hall-Spannung U_H und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit γ liegen somit zwei meßbare Größen zur Bestimmung der Konzentration N_i der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit b_i vor.
Nach der phänomenologischen Gleichung (3.2./6) besteht im vorliegenden Fall die Gleichung

$$\boldsymbol{J}_{i\text{D}} = L_{ii}\boldsymbol{X}_{i\text{T}} \tag{16}$$

mit

$$\boldsymbol{X}_{i\text{T}} = -\frac{1}{T}\, e_i \,\text{grad}\, \Phi \tag{17}$$

nach (3.2.1./14). Wir setzen (8) in (16) ein und lösen nach L_{ii} auf. Unter Berücksichtigung der Definitionsgleichung (13) für die Beweglichkeit erhalten wir

$$L_{ii} = -\frac{\varrho_i b_i T}{e_i} = \frac{N_i m_\text{e}^2 b_i T}{e}. \tag{18}$$

Das Vorzeichen ist so festgelegt, daß die Bewegung der Ladungsträger bei Elektronenleitung in Richtung des Potentialabfalls entgegen der Stromrichtung erfolgt.
Mit den vorgegebenen Zahlen erhalten wir aus (15)

$$b_i = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-6}}{10^{-2} \cdot 1{,}1 \cdot 0{,}1}\ \text{m}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1} = 3{,}1\ \text{mm}\ (\text{s V m}^{-1})^{-1},$$

aus (14)

$$N_i = \frac{0{,}57 \cdot 10^8}{1{,}60 \cdot 10^{-19} \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-3}}\ \text{m}^{-3} = 1{,}15 \cdot 10^{29}\ \text{m}^{-3}.$$

Für den phänomenologischen Koeffizenten folgt bei Zimmertemperatur

$$L_{ii} = \frac{1{,}15 \cdot 10^{29} \cdot (9{,}1 \cdot 10^{-31})^2 \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{1{,}6 \cdot 10^{-19}}\ \text{kg m}^{-3}\ \text{s K}$$
$$= 5{,}4 \cdot 10^{-13}\ \text{kg m}^{-3}\ \text{s K}.$$

Vergleicht man die Anzahl N_i freier Elektronen mit der Anzahl n_i der Atome je Volumeneinheit, so ergibt sich, daß im Mittel jedes Atom etwas mehr als ein freies Elektron zur elektrischen Leitung beiträgt. Daraus ist zu folgern, daß nicht nur reine Elektronenleitung vorliegt. Die vorgenommene Untersuchung ist daher nur in erster Näherung gültig.

3.2.4. Diffusionskoeffizient und Brownsche Molekularbewegung

Untersucht wird das Eindiffundieren von Goldatomen aus einer dünnen Folie in einen massiven Bleikörper. Die Beobachtungen bei 160 °C ergeben, daß in 25 Tagen die Goldatome sich im Mittel um 4,5 mm fortbewegt haben (vgl. Bild 3.2.3). Berechnen Sie daraus den Diffusionskoeffizienten D. Untersuchen Sie die Verteilung der Goldatome nach 250 Tagen. Wie ändert sich zu dieser Zeit die Teilchenkonzentration im Abstand 2 cm von der Folie? Die Folie habe die Dicke 1 μm, die Fläche 1 cm². Gold hat die relative Atommasse $A_r = 197{,}2$, die Dichte 19,2 g cm⁻³.

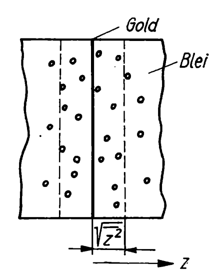


Bild 3.2.3. Eindiffundieren von Goldatomen aus einer dünnen Folie in einen massiven Bleiblock

Lösung:

Nach dem I. Fickschen Gesetz (3.2./5) besteht zwischen der Stromdichte J_N der Teilchen und dem Konzentrationsgefälle grad N die Beziehung

$$\boldsymbol{J}_N = -D \operatorname{grad} N. \tag{1}$$

Darin gibt D den Diffusionskoeffizienten in m² s⁻¹ an, wenn $\boldsymbol{J}_N$ die Anzahl der Teilchen kennzeichnet, die je Sekunde durch 1 m² Fläche treten.
Nach der Kontinuitätsgleichung (3.1.2./1) besteht die Beziehung

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \operatorname{div} \boldsymbol{J}_N = 0, \tag{2}$$

wenn das betrachtete Volumen keine Quellen enthält. Damit ergibt sich aus (1)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} N \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{\partial N}{\partial t} = D \triangle N}. \tag{3}$$

(3) heißt **II. Ficksches Gesetz.**
Zur Ableitung des Diffusionskoeffizienten aus der Ortsveränderung durch die Brownschen Molekularbewegungen verknüpfen wir die räumliche mit der zeitlichen Mittelwertbildung. Ein Teilchen erfährt während des Zeitabschnittes Δt_ν die Ortsveränderung Δz_ν. Über die Zeit

$$t = \sum_{\nu=1}^{n} \Delta t_\nu = n \, \Delta t_\nu \tag{4}$$

beobachtet, ergibt sich der Mittelwert

$$\overline{\Delta z} = \sum_{\nu=1}^{n} \Delta z_\nu = 0. \tag{5}$$

Dagegen ist das mittlere Verschiebungsquadrat von Null verschieden:

$$\overline{\Delta z^2} = \sum_{\nu=1}^{n} \overline{\Delta z_\nu^2} = n\, \overline{\Delta z_\nu^2}. \tag{6}$$

Daraus folgt, wenn man (6) durch (4) dividiert,

$$\frac{\overline{\Delta z^2}}{t} = \frac{\overline{\Delta z_\nu^2}}{\Delta t}. \tag{7}$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta z^2}$ ist der Beobachtungszeit t proportional. Wir untersuchen die BROWNschen Molekularbewegungen in einem kleinen Gebiet ΔV um den Punkt mit der Ortskoordinaten z. Die Teilchendichte sei dort $N(z, t)$. Nach der Zeit Δt haben sämtliche ursprünglich dort vorhandenen Teilchen dieses Gebiet verlassen und sind durch andere Teilchen aus der Nachbarschaft ersetzt worden. Es bezeichne $w_{\Delta t}(z, z')$ die Wahrscheinlichkeit, daß während der Zeit Δt ein Teilchen aus einem Gebiet bei z' in das betrachtete Gebiet bei z einwandert. Die Zunahme der Konzentration durch einwandernde Teilchen ist daher gleich

$$N(z, t + \Delta t) = \Delta N = \int w_{\Delta t}\,(z, z')\, N(z', t)\, \mathrm{d}z'. \tag{8}$$

Als Änderung der Teilchenkonzentration in ΔV ergibt sich damit

$$\frac{\partial N(z, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{N(z, t + \Delta t) - N(z, t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \to 0} \left(\frac{-N(z, t)}{\Delta t} + \frac{\Delta N}{\Delta t} \right). \tag{9}$$

Nach dem TAYLORschen Satz können wir schreiben

$$N(z', t) = N(z, t) + (z' - z) \frac{\partial N(z, t)}{\partial z} + \frac{(z' - z)^2}{2} \frac{\partial^2 N(z, t)}{\partial t^2} + \cdots. \tag{10}$$

Wir setzen zunächst (8) in (9) ein. Es folgt

$$\frac{\partial N(z, t)}{\partial t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \left[-N(z, t) + \int w_{\Delta t}(z, z')\, N(z', t)\, \mathrm{d}z' \right]. \tag{11}$$

Wird das Integral über alle Werte z erstreckt, so lassen sich die einzelnen Summanden auf Grund der Beziehungen

$$\int w_{\Delta t}\, \mathrm{d}z' = 1, \qquad \int (z' - z)\, w_{\Delta t}\, \mathrm{d}z' = 0, \qquad \int (z' - z)^2\, w_{\Delta t}\, \mathrm{d}z' = \overline{\Delta z_\nu^2} \tag{12}$$

berechnen. Aus (11) ergibt sich damit

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} \frac{\overline{\Delta z_\nu^2}}{2}. \tag{13}$$

Nach dem II. FICKschen Gesetz (3) besteht bei Abhängigkeit von nur einer räumlichen Variablen z die Beziehung

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2}. \tag{14}$$

Durch Einsetzen in (13) folgt, wenn wir (6) berücksichtigen, als Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und dem mittleren Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta z^2}$, beobachtet nach der Zeit t,

$$\boxed{D = \frac{\overline{\Delta z^2}}{2t}}. \tag{15}$$

Bei dreidimensionaler Abhängigkeit steht im Nenner der Faktor 6 anstelle 2. Die Streuung

$$\sigma = \sqrt{\overline{\Delta z^2}} \tag{16}$$

der beobachteten Teilchen nimmt hiernach mit der Wurzel der Beobachtungszeit t zu:

$$\sigma = \sigma(t) = \sqrt{2Dt}. \tag{17}$$

Die Konzentration der Teilchen wird durch die GAUSS-Verteilung

$$N(z) = \frac{N_0}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, \mathrm{e}^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \tag{18}$$

genähert. Dabei gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(z)\, \mathrm{d}z = N_0. \tag{19}$$

N_0 bedeutet die Gesamtanzahl der Teilchen. $N(z)\, \mathrm{d}z$ gibt ihre Anzahl im Abschnitt der Breite $\mathrm{d}z$ um die Koordinate z an. Für die Änderung der Teilchendichte folgt

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 N}{\partial z^2} = \frac{DN_0}{\sqrt{2\pi}\,\sigma^3}\, \mathrm{e}^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} \left(\frac{z^2}{\sigma^2} - 1\right). \tag{20}$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich aus (15)

$$D = \frac{(4{,}5 \cdot 10^{-3})^2}{2 \cdot 25 \cdot 24}\ \mathrm{m^2\,h^{-1}} = 1{,}69 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m^2\,h^{-1}}.$$

Nach 250 Tagen wird gemäß (17) die Streuung

$$\sigma_{250} = \sigma_{25}\sqrt{10} = \sqrt{2 \cdot 1{,}69 \cdot 10^{-8} \cdot 250 \cdot 24}\ \mathrm{m} = 1{,}42\ \mathrm{cm}$$

gemessen.
Die Gesamtanzahl der Teilchen ist

$$N_0 = \frac{VdN_\mathrm{A}}{A_\mathrm{r}} = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-4} \cdot 19{,}2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{26}}{197{,}2} = 5{,}86 \cdot 10^{15}.$$

Für die Änderung der Teilchendichte nach 250 Tagen im Abstand 2 cm von der Folie entfernt folgt aus (20)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1{,}69 \cdot 10^{-8} \cdot 5{,}86 \cdot 10^{15}}{\sqrt{2\pi}\,(0{,}0142)^3} \left(\frac{2^2}{1{,}42^2} - 1\right) \exp\left(-\frac{2^2}{2 \cdot 1{,}42^2}\right)\ \mathrm{m^{-1}\,h^{-1}}$$
$$= 5{,}03 \cdot 10^{12}\ \mathrm{m^{-1}\,h^{-1}}.$$

Im Vergleich zur vorhandenen Konzentration im Abstand 2 cm von der Folie nach 250 Tagen gemäß (18)

$$N = \frac{5{,}86 \cdot 10^{15}}{0{,}0142 \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{2^2}{2 \cdot 1{,}42^2}\right)\ \mathrm{m^{-1}} = 6{,}11 \cdot 10^{16}\ \mathrm{m^{-1}}$$

ist das eine Änderung von 0,0082%.

3.2.5. Elektrolyte

Stellen Sie die Gleichungen über den Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitung und der Diffusion in einer Elektrolytlösung auf. Bestimmen Sie aus der Diffusion und aus der elektrischen Leitfähigkeit die phänomenologischen Koeffizienten.

Eine Lösung enthält Kochsalz NaCl in der molaren Konzentration 10^{-3} kmol m^{-3}. Für die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Lösung bei 18 °C wird $\gamma = 1{,}068 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$ gemessen. Zur Messung der Diffusionskoeffizienten und der Beweglichkeit der Ladungsträger wird ein geringer Bruchteil der Anionen oder der Kationen radioaktiv präpariert und in einen bestimmten Bereich der im mechanischen Gleichgewicht befindlichen Lösung gebracht. Nach 15 Tagen stellt man auf Grund der Intensitätsveränderung bei den präparierten Natriumionen eine mittlere Fortbewegung von 5,32 cm fest. Mit präparierten Chlorionen wird für die gleiche Zeit eine mittlere Fortbewegung von 6,67 cm gemessen.
Berechnen Sie aus diesen Meßdaten die Diffusionskoeffizienten und die Beweglichkeiten der Ladungsträger. Bestimmen Sie die phänomenologischen Koeffizienten ($M_{\mathrm{Na}} = 23{,}0$, $M_{\mathrm{Cl}} = 35{,}5$, Dissoziationsgrad 0,980).

Lösung:

Wir kennzeichnen die Kationen durch den Index 1, die Anionen durch den Index 2, die neutralen Wassermoleküle durch den Index 0.
Bei den elektrisch neutralen Teilchen treten weder Druck- noch Konzentrationsunterschiede auf, und es ist kein elektrisches Feld angelegt. Daher können wir

$$X_{0\mathrm{T}} = 0 \tag{1}$$

setzen. Die Stromdichten der elektrisch geladenen Teilchen sind somit nach (3.2.1./7) durch

$$\boldsymbol{J}_{1\mathrm{D}} = L_{11}\boldsymbol{X}_{1\mathrm{T}} + L_{12}\boldsymbol{X}_{2\mathrm{T}}, \tag{2}$$

$$\boldsymbol{J}_{2\mathrm{D}} = L_{21}\boldsymbol{X}_{1\mathrm{T}} + L_{22}\boldsymbol{X}_{2\mathrm{T}} \tag{3}$$

bestimmt. Treten keine Druck- und keine Konzentrationsunterschiede auf, so ist nach (3.2.1./14)

$$\boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}} = -\frac{e_i \operatorname{grad} \Phi}{T} \qquad (i = 1, 2). \tag{4}$$

Die Konzentration der Ladungsträger ist so gering, daß wir die Stromdichten durch

$$\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \varrho_i \boldsymbol{v}_i \tag{5}$$

darstellen können (vgl. 3.2.3./8). Durch Einsetzen von (4) und (5) in (2) und (3) ergibt sich

$$\varrho_1 \boldsymbol{v}_1 = -(L_{11}e_1 + L_{12}e_2)\,\frac{\operatorname{grad}\Phi}{T}, \tag{6}$$

$$\varrho_2 \boldsymbol{v}_2 = -(L_{21}e_1 + L_{22}e_2)\,\frac{\operatorname{grad}\Phi}{T}. \tag{7}$$

Wir führen die Koeffizienten b_i der Beweglichkeit nach (3.2.3./13) ein und berücksichtigen, daß die Lösung zu jeder Zeit und in jedem ihrer Bereiche elektrisch neutral sein muß. Andernfalls werden zwischen den entgegengesetzt geladenen Bereichen so starke Kräfte ausgelöst, daß die elektrische Neutralität erzwungen wird. Im vorliegenden Fall stimmen die Konzentrationen der entgegengesetzt geladenen einwertigen Ionen überein: $N_1 = N_2 = N$. Damit folgt

$$e_i \varrho_i = \pm Ne. \tag{8}$$

Das obere Vorzeichen gilt für die positiven, das untere für die negativen Ladungsträger.
Aus (6) und (7) erhalten wir

$$b_1 = \frac{Ne}{T}\left(\frac{L_{11}}{\varrho_1^2} - \frac{L_{12}}{\varrho_1\varrho_2}\right), \tag{9}$$

$$b_2 = \frac{Ne}{T}\left(-\frac{L_{21}}{\varrho_1\varrho_2} + \frac{L_{22}}{\varrho_2^2}\right). \tag{10}$$

Auf Grund der ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen (3.2./12) ist

$$L_{21} = L_{12}. \tag{11}$$

Aus der Stromdichte

$$\boldsymbol{J} = e_1\boldsymbol{J}_{1\text{D}} + e_2\boldsymbol{J}_{2\text{D}} = e_1\varrho_1\boldsymbol{v}_1 + e_2\varrho_2\boldsymbol{v}_2 \tag{12}$$

erhalten wird auf Grund des OHMschen Gesetzes

$$\boldsymbol{J} = -\gamma \operatorname{grad} \Phi, \tag{13a}$$

wenn wir die Beweglichkeiten nach (3.2.3./13) einsetzen,

$$N(b_1 + b_2)\, e = \gamma. \tag{13}$$

Mit den phänomenologischen Koeffizienten nach (9) und (10) folgt daraus

$$\boxed{N^2 \left(\frac{L_{11}}{\varrho_1{}^2} - \frac{2L_{12}}{\varrho_1\varrho_2} + \frac{L_{22}}{\varrho_2{}^2}\right) \frac{e^2}{T} = \gamma}\,. \tag{14}$$

Damit liegt eine Gleichung zur Bestimmung der drei phänomenologischen Koeffizienten vor. Die beiden anderen ergeben sich aus der Selbstdiffusion.
Der Koeffizient D_i der Selbstdiffusion verknüpft die Dichte $\varrho_1\boldsymbol{v}_i$ des Massestromes mit dem räumlichen Gefälle der Massedichte

$$\varrho_i\boldsymbol{v}_i = -D_i \operatorname{grad} \varrho_i. \tag{15}$$

Im vorliegenden Fall gilt $\varrho_i = \hat{c}_i\varrho$.
Enthält eine der Komponenten einen kleinen Anteil künstlich radioaktiver Teilchen, so gilt für die Massedichten und für die relativen Masseanteile

$$\varrho_i = \varrho_i{}^0 + \varrho_i{}^*, \qquad \hat{c}_i = \hat{c}_i{}^0 + \hat{c}_i{}^*. \tag{16}$$

* kennzeichnet die radioaktive, ^{0} die neutrale Komponente.
Die Diffusion der beiden Anteile erfolgt nach den Gesetzen

$$\hat{c}_i{}^0\boldsymbol{v}_i{}^0 = -D_i \operatorname{grad} \hat{c}_i{}^0, \qquad \hat{c}_i{}^*\boldsymbol{v}_i{}^* = -D_i \operatorname{grad} \hat{c}_i{}^*, \tag{15a}$$

d. h. mit übereinstimmenden Diffusionskoeffizienten, jedoch unterschiedlichen Geschwindigkeiten $\boldsymbol{v}_i{}^0$ und $\boldsymbol{v}_i{}^*$.
Im mechanischen Gleichgewicht verschwinden die thermodynamischen Kräfte und Flüsse aller Komponenten. Auch für die i-te Komponente, die einen geringen Anteil radioaktiver Teilchen enthält, gilt daher

$$\boldsymbol{J}_{i\text{D}} = 0, \qquad \boldsymbol{X}_{i\text{T}} = 0. \tag{17}$$

Faßt man die strahlenden und die nichtstrahlenden Teilchen als voneinander verschieden auf, so geben

$$\boldsymbol{J}_{i\text{D}}^* = \varrho_i{}^*\boldsymbol{v}_i{}^* = \varrho\hat{c}_i{}^*\boldsymbol{v}_i{}^*, \qquad \boldsymbol{J}_{i\text{D}}^0 = \varrho_i{}^0\boldsymbol{v}_i{}^0 = \varrho\hat{c}_i{}^0\boldsymbol{v}_i{}^0 \tag{18}$$

die Flußdichten,

$$\boldsymbol{X}_{i\text{T}}^* = -\frac{R}{M_i\hat{c}_i{}^*} \operatorname{grad} \hat{c}_i{}^*, \qquad \boldsymbol{X}_{i\text{T}}^0 = -\frac{R}{M_i\hat{c}_i{}^0} \operatorname{grad} \hat{c}_i{}^0 \tag{19}$$

die thermodynamischen Kräfte an. Wegen (16) besteht die Beziehung

$$\boldsymbol{X}_{i\text{T}}^0 = \frac{R}{M_i(\hat{c}_i - \hat{c}_i{}^*)} \operatorname{grad} \hat{c}_i{}^* = -\frac{\hat{c}_i{}^*}{\hat{c}_i{}^0}\, \boldsymbol{X}_{i\text{T}}^*. \tag{20}$$

Für den Diffusionsstrom der strahlenden Teilchen erhalten wir auf Grund der phänomenologischen Gleichungen (3.2./6)

$$\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}^{*} = L_{ii}^{**}\boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}}^{*} + L_{ii}^{*0}\boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}}^{0}. \tag{21}$$

$\boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}}^{0}$ kann man durch (20) ausdrücken und die konzentrationsabhängigen Konstanten in einem phänomenologischen Koeffizienten L_{ii} zusammenfassen, so daß

$$\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}}^{*} = L_{ii}^{*}\boldsymbol{X}_{i\mathrm{T}}^{*} \tag{22}$$

folgt. Setzt man $J_{i\mathrm{D}}^{*}$ nach (18) und $X_{i\mathrm{T}}^{*}$ nach (19) in (22) ein, so ergibt sich

$$\varrho\hat{c}_i{}^*\boldsymbol{v}_i{}^* = -L_{ii}^{*}\,\frac{R}{M_i\hat{c}_i{}^*}\,\mathrm{grad}\,\hat{c}_i{}^*. \tag{23}$$

Aus dem Vergleich mit (15a) folgt damit als Verknüpfung des phänomenologischen Koeffizienten mit der Diffusionskonstanten

$$L_{ii}^{*} = \frac{D_i M_i \varrho_i{}^*}{R} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{L_{ii} = \frac{D_i M_i \varrho_i}{R}}\,. \tag{24}$$

Berücksichtigt man

$$\varrho_i = \frac{N_i M_i}{N_\mathrm{A}},$$

wobei N_A die Avogadrosche Konstante bedeutet, so folgt anstelle (24)

$$L_{ii} = D_i\,\frac{N_i}{N_\mathrm{A}R}\,M_i{}^2. \tag{25}$$

Mit $i = 1$ und $i = 2$ liefert (25) zwei weitere Gleichungen zur Bestimmung der drei phänomenologischen Koeffizienten. Das algebraische System ist damit vollständig.
L_{11} und L_{22} ergeben sich unmittelbar aus den Diffusionskoeffizienten, die nach (3.2.4./15) bestimmt werden können. Für L_{12} erhält man aus (14), wenn man (25) einsetzt und $N_\mathrm{A}e = F$ berücksichtigt,

$$L_{12} = \frac{M_1 M_2}{2}\left[-\frac{\gamma T}{F^2} + \frac{N}{N_\mathrm{A}R}\,(D_1 + D_2)\right]. \tag{26}$$

Aus (9) und (10) folgt damit für die Koeffizienten der Beweglichkeit

$$b_1 = \frac{F}{RT}\left(D_1 - \frac{R}{M_1 M_2}\,\frac{N_\mathrm{A}}{N}\,L_{12}\right), \tag{27}$$

$$b_2 = \frac{F}{RT}\left(D_2 - \frac{R}{M_1 M_2}\,\frac{N_\mathrm{A}}{N}\,L_{12}\right). \tag{28}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt aus (3.2.4./15)

$$D_1 = 1{,}104\cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}, \qquad D_2 = 1{,}716\cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}.$$

Damit erhalten wir aus (25)

$$L_{11} = \frac{1{,}104\cdot 10^{-9}\cdot 10^{-3}\cdot 23{,}0^2}{8{,}314\cdot 10^3}\ \mathrm{kg\,s\,m^{-3}\,K} = 7{,}02\cdot 10^{-14}\ \mathrm{kg\,s\,m^{-3}\,K},$$

$$L_{22} = \frac{1{,}716\cdot 10^{-9}\cdot 10^{-3}\cdot 35{,}5^2}{8{,}314\cdot 10^3}\ \mathrm{kg\,s\,m^{-3}\,K} = 2{,}601\cdot 10^{-13}\ \mathrm{kg\,s\,m^{-3}\,K}.$$

Aus (26) ergibt sich, wenn wir die unvollständige Dissoziation berücksichtigen,

$$L_{12} = \frac{23{,}0 \cdot 35{,}5}{2} \left[-\frac{1{,}068 \cdot 10^{-2} \cdot 291}{(9{,}648 \cdot 10^7)^2} + \frac{0{,}980 \cdot 10^{-3}}{8{,}314 \cdot 10^3} \, 2{,}808 \cdot 10^{-9} \right] \text{kg s m}^{-3}\,\text{K}$$

$$= -1{,}2 \cdot 10^{-15} \text{ kg s m}^{-3}\,\text{K}.$$

Für die Koeffizienten der Beweglichkeit folgt aus (27) und (28)

$$b_1 = 4{,}40 \cdot 10^{-8}\ \text{m}^2\,\text{V}^{-1}\,\text{s}^{-1}, \qquad b_2 = 6{,}84 \cdot 10^{-8}\ \text{m}^2\,\text{V}^{-1}\,\text{s}^{-1}.$$

Der Kreuzeffekt fällt bei der geringen Konzentration nicht ins Gewicht.

3.2.6. Thermodiffusion

Stellen Sie die phänomenologischen Gleichungen für einen Prozeß des Wärmeaustauschs bei gleichzeitigem Konzentrationsausgleich durch Diffusion auf. Untersuchen Sie die Kreuzeffekte bei der isothermen Diffusion und beim Wärmeausgleich in einem Feld konstanter Massedichte. Die Lösung eines Farbstoffs in Wasser werde an den beiden Enden eines Gefäßes im Abstand 10 cm auf unterschiedlichen Temperaturen 278 K und 303 K gehalten. Der Temperaturabfall erfolge linear. Im stationären Endzustand werde auf Grund der Durchlässigkeit des Lichtes für die Farbstoffkonzentration bei 278 K die Dichte 0,186 g l^{-1}, bei 303 K die Dichte 0,174 gl^{-1} gemessen. Der Diffusionskoeffizient sei $D = 1{,}65 \cdot 10^{-9}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$. Bestimmen Sie daraus die Konstante der beiden Kreuzeffekte.

Lösung:

Nach (3.1.11./24) ist die Entropieänderung infolge von Wärmeausgleichs- und Diffusionsvorgängen durch die Gleichung

$$\sigma_S = \boldsymbol{X}_Q \cdot \boldsymbol{J}_{Q\text{r}} + \boldsymbol{X}_T \cdot \boldsymbol{J}_D \tag{1}$$

bestimmt. Darin bedeutet $\boldsymbol{J}_{Q\text{r}}$ die Dichte des thermischen Stromes in W m^{-2} ohne die Energiebeiträge der Masseströmung (Konvektion) und ohne die diffusiven Enthalpiebeiträge. $\boldsymbol{J}_D$ gibt die Dichte der Impulsströmung in kg $\text{m}^{-2}\,\text{s}^{-1}$ an. Für die generalisierten Kräfte erhält man nach (3.1.11./13)

$$\boldsymbol{X}_Q = -\frac{\text{grad}\, T}{T^2} \tag{2}$$

und nach (3.2.1./14), wenn keine Druckunterschiede und keine äußeren Kräfte auftreten,

$$\boldsymbol{X}_T = -\frac{R}{M\varrho}\,\text{grad}\,\varrho. \tag{3}$$

Da nur eine Massekomponente vorhanden ist, kann man den relativen Masseanteil $\hat{c}_i = \varrho_i/\varrho$ in (3.2.1./14) durch die Massedichte ϱ ersetzen.
Die Stromdichten $\boldsymbol{J}_{Q\text{r}}$ und $\boldsymbol{J}_D$ sind nach (3.2./6) durch den linearen Ansatz

$$\boldsymbol{J}_{Q\text{r}} = L_{QQ}\boldsymbol{X}_Q + L_{QD}\boldsymbol{X}_T, \tag{4}$$

$$\boldsymbol{J}_D = L_{QD}\boldsymbol{X}_Q + L_{DD}\boldsymbol{X}_T \tag{5}$$

mit den generalisierten Kräften verknüpft. Wir berücksichtigen dabei die ONSAGERsche Relation (3.2./12). Nach (3.2./4) ist L_{QQ} durch die spezifische Wärmeleitfähigkeit λ gemäß

$$L_{QQ} = \lambda T^2 \tag{6}$$

gegeben. Der phänomenologische Koeffizient L_{DD} kann nach (3.2.5./24) durch die Beziehung

$$L_{DD} = \frac{DM\varrho}{R} \tag{7}$$

ausgedrückt werden, worin D den Koeffizienten der Selbstdiffusion, M die Molmasse, R die allgemeine Gaskonstante bedeuten. Den phänomenologischen Koeffizienten L_{QD} des Kreuzeffektes schreibt man im allgemeinen in der Form

$$L_{QD} = L_{QQ} \frac{D'\varrho}{\lambda} = D'\varrho T^2 \tag{8}$$

und bezeichnet D' als Koeffizienten der Thermodiffusion. D' hat die Maßeinheit $m^2\,s^{-1}\,K^{-1}$. Im allgemeinen Falle eines Temperatur- und eines Konzentrationsfeldes folgt aus (4) und (5), wenn man die Größen nach (2) und (3) sowie (6) und (7) einsetzt,

$$\boldsymbol{J}_{Qr} = -\lambda \operatorname{grad} T - \frac{RD'T^2}{M} \operatorname{grad} \varrho, \tag{9}$$

$$\boldsymbol{J}_D = -D'\varrho \operatorname{grad} T - D \operatorname{grad} \varrho. \tag{10}$$

Im Falle $X_Q = 0$, d. h. bei konstanter Temperatur $T(r) = T_0$, folgt aus (9) und (10)

$$(\boldsymbol{J}_Q)_{T_0} = -\frac{RD'T_0^2}{M} \operatorname{grad} \varrho, \qquad (\boldsymbol{J}_D)_{T_0} = -D \operatorname{grad} \varrho. \tag{11}$$

Die isotherme Diffusion ist hiernach mit einem Wärmefluß verbunden (DUFOUR-Effekt).
Bei einem homogenen Konzentrationsfeld $\varrho = \varrho_0$ folgt dagegen aus (9) und (10)

$$(\boldsymbol{J}_Q)_{\varrho_0} = -\lambda \operatorname{grad} T, \qquad (\boldsymbol{J}_D)_{\varrho_0} = -D'\varrho_0 \operatorname{grad} T. \tag{12}$$

Der Wärmestrom bei der konstanten Massedichte $\varrho = \varrho_0$ ist mit einem Diffusionsstrom verknüpft (Thermodiffusion). Die ONSAGERsche Relation $L_{QD} = L_{DQ}$ verbindet die Thermodiffusion mit dem DUFOUR-Effekt.
Der stationäre Zustand eines zeitlich konstanten Temperaturgefälles muß durch äußere Energiezuführung aufrechterhalten werden. Dabei fließt ständig thermische Energie in Richtung des Temperaturgefälles. Im Gleichgewichtszustand eines unverändert bleibenden Konzentrationsanstieges tritt keine Masseströmung auf. Der stationäre Zustand ist durch $\boldsymbol{J}_D = 0$, d. h.

$$\operatorname{grad} \varrho = -\frac{D'\varrho}{D} \operatorname{grad} T, \tag{13}$$

gekennzeichnet. Die Diffusion wird durch die Thermodiffusion ausgeglichen.
Sind der Diffusionskoeffizient D und die Dichte ϱ bekannt, so kann daher aus dem auf Grund des Temperaturgefälles sich einstellenden Konzentrationsanstieg der Koeffizient D' der Thermodiffusion bestimmt werden. Im Fall einer räumlichen Abhängigkeit von nur einer Variablen z folgt aus (13)

$$D' = -\frac{D}{\varrho} \frac{\dfrac{\partial \varrho}{\partial z}}{\dfrac{\partial T}{\partial z}}. \tag{14}$$

Im vorliegenden Fall kann wegen des linearen Abfalls der Temperatur für ϱ der Mittelwert aus den Meßdaten an den beiden Enden eingesetzt werden. Damit folgt

$$D' = -\frac{1{,}65 \cdot 10^{-9}}{0{,}180} \frac{0{,}012}{27}\ m^2\,s^{-1}\,K^{-1} = 4{,}1 \cdot 10^{-12}\ m^2\,s^{-1}\,K^{-1}.$$

3.2.7. Thermoelektrische Effekte in Metallen

In einem Körper, in dem ein Temperaturgefälle vorhanden ist, wird als Kreuzeffekt ein elektrisches Feld aufgebaut. Die erzeugte elektrische Potentialdifferenz heißt **Thermospannung (Seebeck-Effekt)**. Umgekehrt verursacht eine elektrische Potentialdifferenz auch bei fehlendem Temperaturgefälle neben der JOULEschen Stromwärme als Kreuzeffekt zwischen thermischen und elektrischen Erscheinungen einen Wärmestrom **(Peltier-Effekt)**.
Das durch den Wärmestrom hervorgerufene thermoelektrische Potential eines Metalls ist nicht direkt meßbar. Zu seiner quantitativen Bestimmung verwendet man einen Stromkreis aus zwei verschiedenen Metallen nach Bild 3.2.4. Diese sind galvanisch miteinander verbunden. Werden die Kontaktstellen A und B auf unterschiedliche Temperaturen gebracht, so stellt man an einer beliebigen Trennstelle $I'I$ eine elektrische Spannung fest. Entsprechend der Größe der Thermospannung unter gleichen Bedingungen ordnet man die Metalle in einer **thermoelektrischen Spannungsreihe** an. Dem Element Blei wird der Wert Null zugewiesen (vgl. Tabelle 3.2.5).

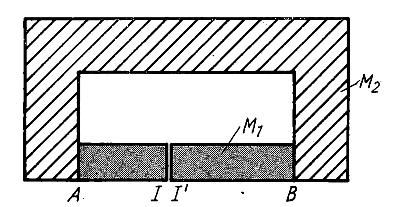


Bild 3.2.4. Thermoelement

In einem Kupfer-Blei-Thermoelement wird nach Tabelle 3.2.5 die Thermospannung $\varepsilon = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$ V K^{-1} erzeugt. Kupfer hat die spezifische elektrische Leitfähigkeit $\gamma = 0{,}57 \times 10^8\ \Omega^{-1}\ \mathrm{m}^{-1}$, die Dichte $\varrho = 8{,}9 \cdot 10^3$ kg m^{-3}, die spezifische Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 370$ kJ $\times$ m^{-1} s^{-1} K^{-1} ($T = 293$ K). Bestimmen Sie daraus die phänomenologischen Koeffizienten. Welche Differenz der Wärmestromdichten tritt an der Lötstelle auf, an der der elektrische Strom vom Kupfer zum Blei übertritt, wenn die elektrische Stromdichte 1 A mm^{-2} beträgt?

Lösung:

Es bezeichne $i = 1$ das erste, $i = 2$ das zweite Metall. Die elektrischen Ströme und die thermischen Ströme sind miteinander verknüpft. Betrachtet man die Elektronenströme $\boldsymbol{J}_T{}^i$ und die thermischen Ströme $\boldsymbol{J}_Q{}^i$ (bezogen auf die Zeit- und die Flächeneinheit), so ergeben sich nach (3.2./6) unter Berücksichtigung der ONSAGERschen Beziehung (3.2./12) die phänomenologischen Gleichungen

$$\boldsymbol{J}_T{}^i = L^i_{TT}\boldsymbol{X}_T{}^i + L^i_{TQ}\boldsymbol{X}_Q{}^i, \tag{1}$$

$$\boldsymbol{J}_Q{}^i = L^i_{TQ}\boldsymbol{X}_T{}^i + L^i_{QQ}\boldsymbol{X}_Q{}^i. \tag{2}$$

Für die generalisierten Kräfte der thermischen Energie folgt aus (3.1.11./13)

$$\boldsymbol{X}_Q{}^i = -\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}. \tag{3}$$

Die spezifische elektrische Ladung ist gleich

$$e_i = \frac{-N_i e}{\varrho_i}. \tag{4a}$$

Damit erhalten wir unter der Voraussetzung räumlich konstanter chemischer Potentiale der Elektronen, d. h. unter der Voraussetzung grad $G^i = 0$, nach (3.1.11./22)

$$X_T{}^i = \frac{N_i e}{\varrho_i} \frac{\operatorname{grad} \Phi}{T}. \tag{4}$$

Darin bedeutet N_i die Konzentration der freien Ladungsträger, ϱ_i die Dichte des Metalls. e kennzeichnet die elektrische Elementarladung.
Auf Grund des OHMschen Gesetzes

$$J = -\gamma \operatorname{grad} \Phi \tag{5}$$

ist die Stromdichte mit der Dichte des Diffusionsstromes durch die Gleichung

$$(J)_{\operatorname{grad} T=0} = e_i (J_T{}^i)_{\operatorname{grad} T=0} \tag{6}$$

verbunden. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von (4)

$$L^i_{TT} = \frac{\varrho_i{}^2 \gamma_i T}{N_i{}^2 e^2}. \tag{7}$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist unter der Voraussetzung definiert, daß kein elektrischer Strom fließt:

$$(J_Q{}^i)_{J_T{}^i=0} = -\lambda_i \operatorname{grad} T. \tag{8}$$

Aus der Bedingung $J_T{}^i = 0$ erhält man nach (1), (3) und (4)

$$\operatorname{grad} \Phi = \frac{L^i_{TQ} \varrho_i}{L^i_{TT} N_i e} \frac{\operatorname{grad} T}{T}. \tag{9}$$

Wird (9) in (1) eingesetzt und nach der spezifischen Leitfähigkeit λ_i aufgelöst, so ergibt sich

$$\lambda_i = \left(L^i_{QQ} - \frac{L^{i2}_{TQ}}{L^i_{TT}} \right) \frac{1}{T^2}. \tag{10}$$

Mit (7) und (10) liegen zwei Gleichungen zur Bestimmung der drei phänomenologischen Koeffizienten eines Metalls vor. Die dritte Gleichung folgt aus einem der beiden Kreuzeffekte.
Im Falle, daß keine elektrische Potentialdifferenz vorhanden ist, also grad $\Phi = 0$ gilt, folgt aus (1) und (2)

$$\boldsymbol{J}_T{}^i = -L^i_{TQ} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}, \tag{11}$$

$$\boldsymbol{J}_Q{}^i = -L^i_{QQ} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}. \tag{12}$$

Die Dichte des elektrischen Stromes infolge des Temperaturgradienten ist gleich

$$\boldsymbol{J}^i_{\text{th}} = -\frac{N_i e}{\varrho_i} \boldsymbol{J}_T{}^i. \tag{13}$$

Dieser Strom führt nach dem Ohmschen Gesetz zu einem Potentialgefälle

$$\operatorname{grad} \Phi^i_{\text{th}} = -\frac{\boldsymbol{J}^i_{\text{th}}}{\gamma_i} = -\varepsilon_i(T) \operatorname{grad} T \tag{14}$$

mit

$$\varepsilon_i(T) = \frac{N_i e}{\varrho_i} \frac{L^i_{\text{th}}}{\gamma_i T^2}. \tag{15}$$

An der Trennstelle $I'I$ ergibt sich die Thermospannung durch Integration über den Weg durch den Stromkreis

$$\Delta\Phi_{\mathrm{th}} = \int\limits_{I'}^{I} \operatorname{grad} \Phi_{\mathrm{th}} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}. \tag{16}$$

Nach (15) können wir schreiben

$$\Delta\Phi_{\mathrm{th}} = \int\limits_{I'}^{I} \varepsilon(T) \operatorname{grad} T \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int\limits_{T_{I'}}^{T_I} \varepsilon(T)\, \mathrm{d}T. \tag{17}$$

Der Integrationsweg verläuft von I' durch beide Metalle $i = 1$ und $i = 2$ nach I. Wir zerlegen das Integral (17) nach Bild 3.2.4:

$$\int\limits_{T_{I'}}^{T_I} \varepsilon(T)\, \mathrm{d}T = \int\limits_{T_{I'}}^{T_B} \varepsilon_1\, \mathrm{d}T + \int\limits_{T_B}^{T_A} \varepsilon_2\, \mathrm{d}T + \int\limits_{T_A}^{T_I} \varepsilon_1\, \mathrm{d}T. \tag{18}$$

Wegen

$$\int\limits_{T_{I'}}^{T_B} \varepsilon_1\, \mathrm{d}T + \int\limits_{T_A}^{T_I} \varepsilon_1\, \mathrm{d}T = -\int\limits_{T_A}^{T_B} \varepsilon_1\, \mathrm{d}T \tag{19}$$

folgt, wenn man $T_I = T_{I'}$ berücksichtigt, aus (17)

$$\Phi_{\mathrm{th}} = \int\limits_{T_B}^{T_B} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\, \mathrm{d}T. \tag{20}$$

Bei nicht zu großer Temperaturdifferenz $T_B - T_A$ können die Koeffizienten ε_i näherungsweise durch Konstanten ersetzt werden, die nur materialabhängig sind. Damit erhält man

$$\boxed{\Phi_{\mathrm{th}} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\,(T_B - T_A)}\,. \tag{21}$$

Bei bekanntem ε_i liefert (15) neben (10) und (7) die dritte Gleichung zur Bestimmung der phänomenologischen Koeffizienten. Durch Auflösen nach diesen ergibt sich

$$L_{TQ} = \frac{\varrho}{Ne}\,\gamma\varepsilon T^2, \qquad L_{TT} = \frac{\varrho^2}{N^2e^2}\,\gamma T, \qquad L_{QQ} = (\lambda + \gamma\varepsilon^2 T)\, T^2. \tag{22}$$

Im Metall i tritt infolge des PELTIER-Effektes ein Wärmestrom auf, dessen Dichte der des auslösenden elektrischen Stromes proportional ist:

$$(J_Q{}^i)_{\operatorname{grad} T=0} = \Pi_i (J)_{\operatorname{grad} T=0}\,. \tag{23}$$

Nach (2), (4) und (22) erhält man für den Koeffizienten Π_i

$$\Pi_i = -\varepsilon_i T. \tag{24}$$

An der Kontaktstelle zweier Metalle $i = 1$ und $i = 2$ ergibt sich infolge der auftretenden Differenz der Wärmeströme eine Wärmestauung. Sie kann zum Nachweis des PELTIER-Effektes verwendet werden, da sie eine Lötstelle erwärmt, die andere abkühlt. Für die Differenz der Wärmestromdichten an einer Kontaktstelle folgt

$$J_\pi{}^{1,2} = [J_Q{}^1 - J_Q{}^2]_{\operatorname{grad} T=0} = (\Pi_1 - \Pi_2)\, J_{\operatorname{grad} T=0} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\, T J_{\operatorname{grad} T=0}\,. \tag{25}$$

Wir setzen voraus, daß jedes Atom ein freies Elektron liefert. Damit ergibt sich nach Tabelle 3.2.1 für Kupfer $N_i = 8{,}4 \cdot 10^{28}$, und es folgt

$$L_{TQ} = \frac{8{,}9 \cdot 10^3 \cdot 0{,}57 \cdot 10^8 \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 293^2}{8{,}4 \cdot 10^{28} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19}}\ \mathrm{kg\, m^{-1}\, s^{-1}\, K} = 9{,}1\ \mathrm{kg\, m^{-1}\, K},$$

$$L_{TT} = \frac{(8{,}9 \cdot 10^3)^2 \cdot 0{,}57 \cdot 10^8 \cdot 293}{(8{,}4 \cdot 10^{28} \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-19})^2}\ \text{kg m}^{-3}\ \text{s K} = 7{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{kg m}^{-3}\ \text{s K},$$

$$L_{QQ} = [370 + 0{,}057 \cdot 10^8 (2{,}8 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 293]\, 293^2\ \text{kg m s}^{-3}\ \text{K} = 3{,}18 \cdot 10^7\ \text{kg m s}^{-3}\ \text{K}.$$

Da die Festlegung über die Thermospannung in Blei willkürlich ist, kann der Thermostrom nicht absolut bestimmt werden. An der Lötstelle Kupfer (*1*) gegen Blei (*2*) ergibt sich nach (24)

$$J_\pi^{1,2} = \Pi_1 J_{\text{grad}\,T=0} = -\varepsilon_1 T J_{\text{grad}\,T=0}$$
$$= -2{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 293 \cdot 10^6\ \text{W m}^{-2} = -8{,}2 \cdot 10^2\ \text{W m}^{-2}.$$

Ein im Uhrzeigersinn fließender Strom ruft im vorliegenden Fall an der betrachteten Stelle einen gegen den Uhrzeigersinn fließenden thermischen Strom hervor.

A

Aufgaben

A 3.2.1. In einer NaCl-Lösung stehen im elektrischen Feld der Stärke 10 V m^{-1} bei 100 Pa m^{-1} Druckabfall in der entgegengesetzten Richtung die thermodynamischen Kräfte der Natriumionen miteinander im Gleichgewicht. Wie groß ist die Konzentration des gelösten Kochsalzes? ($M_r = 58{,}5$)

A 3.2.2. Kohlendioxid tritt in der Atmosphäre in der relativen Konzentration $3 \cdot 10^{-4}$ auf. Bestimmen Sie den Gradienten der relativen Konzentration am Erdboden bei 20 °C. ($M_r = 44$)

A 3.2.3. Zucker in Wasser hat bei 18 °C den Diffusionskoeffizienten $D = 3{,}7 \cdot 10^{-10}$ m^2 s^{-1}. Berechnen Sie den phänomenologischen Koeffizienten, wenn 1 g Zucker in 1 l Wasser gelöst ist. ($M_r = 342{,}3$)

A 3.2.4. Silber hat die Dichte 10,5 g cm^{-3}, die relative Atommasse 107,9. Bestimmen Sie die Anzahl der Atome je Kubikmeter und vergleichen Sie die Größe mit der Konzentration $N = 7{,}4 \cdot 10^{28}$ m^{-3} freier Ladungsträger. Welche Schlußfolgerung ist daraus zu ziehen?

A 3.2.5. In einem Aluminiumstreifen der Dicke 1 mm wird bei 100 A Stromstärke und einem Magnetfeld von 1,5 V s m^{-2} zwischen den beiden Seiten die HALL-Spannung $5{,}1 \cdot 10^{-6}$ V gemessen. Berechnen Sie daraus die Konzentration der freien Ladungsträger.

A 3.2.6. Welche Driftgeschwindigkeit haben die Elektronen in einem Kupferstab von 1 mm^2 Querschnitt, durch den ein Strom von 1 A fließt? (Spezifische elektrische Leitfähigkeit $0{,}57 \cdot 10^8\ \Omega^{-1}$ m^{-1})

A 3.2.7. Wie weit diffundieren Goldatome im Mittel in Blei im Verlauf von 20 Stunden bei 500 K? ($D = 3{,}6 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1})

A 3.2.8. Beobachtet wird die Verfärbung von Kaliumbromid infolge des Eindiffundierens von Kalium. Die Diffusionskonstante bei 380 °C beträgt $D = 5 \cdot 10^{-8}$ m^2 s^{-1}. Über welche Zeit ist die Untersuchung zu erstrecken, wenn ein Eindiffundieren von 10 cm beobachtet werden soll?

A 3.2.9. Die Beweglichkeit der Wasserstoffionen in Wasser beträgt bei 18 °C im Grenzfall unendlicher Verdünnung $326 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1} V^{-1}. Berechnen Sie daraus den Diffusionskoeffizienten (Kreuzeffekt ist zu vernachlässigen).

A 3.2.10. Die unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ladungsträger werden durch ein mit der Diffusion und der Driftbewegung auftretendes Diffusionspotential Φ_{Diff} ausgeglichen, so daß meßbare Abweichungen von der elektrischen Neutralität in der Lösung nicht auftreten. Das Diffusionspotential kann durch geringfügige Ladungsverschiebungen entstanden gedacht werden, die nicht meßbar sind.

Leiten Sie das **Diffusionspotential** für den Grenzfall unendlicher Verdünnung (vernachlässigbare Kreuzeffekte) bei zwei einwertigen, entgegengesetzten elektrischen Ladungsträgern ab. Unter welcher Bedingung verschwindet das

Diffusionspotential? Welche Beziehung ergibt sich daraus zwischen den Geschwindigkeiten der Ladungsträger bei räumlich konstanten Konzentrationen der Ladungsträger?

A 3.2.11. Wie groß ist die Driftgeschwindigkeit der Natrium- und der Chlorionen in einer Kochsalzlösung zwischen den beiden im Abstand 1 cm befindlichen Elektroden bei 4,5 V Spannung? Dabei ist das Diffusionspotential zu berücksichtigen. ($b_{Na} = 44{,}1 \cdot 10^{-9}$ m s^{-1}/(V m^{-1}), $b_{Cl} = 68{,}7 \cdot 10^{-9}$ m s^{-1}/(V m^{-1}))

A 3.2.12. Bestimmen Sie aus den Diffusionskoeffizienten für Natrium- und für Chlorionen ($1{,}1 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1} bzw. $1{,}7 \cdot 10^{-9} \cdot$ m^2 s^{-1}) auf Grund der Neutralitätsbedingung den Diffusionskoeffizienten für den Konzentrationsausgleich einer Kochsalzlösung.

A 3.2.13. Zur Messung der **Überführungszahl** $b_+/(b_+ + b_-)$ wird in einem graduierten Rohr eine Lösung aus Kupferchlorid $CuCl_2$ auf eine Lösung aus Eisenchlorid geschichtet, wobei eine erkennbare Grenzschicht entsteht. Die beiden Lösungen sind durch ihre Färbung deutlich markiert. Bei der Elektrolyse wird ein Strom von 19,56 mA festgestellt. Das Rohr hat den Querschnitt $A = 15$ mm^2. Die Grenzschicht wandert in der Zeit $\Delta t = 254{,}5$ s über die Strecke $\Delta l = 8{,}00$ cm nach oben. In der Flüssigkeit von 100 cm^3 sind 1,345 g Kupferchlorid gelöst. Für die Leitfähigkeit wird $\gamma = 0{,}1942\ \Omega^{-1}$ m^{-1} gemessen. Berechnen Sie die Überführungszahl sowie die Beweglichkeiten der Kupfer- und der Chlorionen. Der Dissoziationsgrad beträgt $\alpha = 0{,}87$, die relative Molekülmasse 134,5.

A 3.2.14. Welche experimentell überprüfbare Bedingung folgt bei der Elektrolyse für den Fall zweier einwertiger Ionenarten aus der ONSAGERschen Relation $L_{ik} = L_{ki}$?

A 3.2.15. In einem Gasgemisch mit der mittleren Dichte $\varrho = 1{,}3$ kg m^{-3} wird durch Konvektion das Dichtegefälle $\frac{d\varrho}{dz} = -0{,}15$ kg m^{-4} aufrechterhalten. Welches räumliche Temperaturfeld wird dadurch stationär erzeugt? ($M = 65{,}5$ kg kmol^{-1}, $D' = 4{,}5 \cdot 10^{-9}$ m^2 s^{-1} K^{-1}, $\lambda = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ kJ m^{-1} s^{-1} K^{-1}, Mittelwert der Temperatur 300 K)

A 3.2.16. Bestimmen Sie die Spannung in einem Thermoelement aus Kupfer und Nickel, wenn zwischen den Lötstellen eine Temperaturdifferenz von 0,1 K besteht. (Werte nach Tabelle 3.2.5)

A 3.2.17. Wie groß ist die Differenz der Wärmestromdichten in einem Kupfer-Nickel-Thermoelement bei Zimmertemperatur 20 °C, wenn ein elektrischer Strom der Dichte 1 A mm^{-2} fließt? (Werte nach Tabelle 3.2.5)

A 3.2.18. Untersuchen Sie den gegenseitigen Einfluß zweier gleichzeitig im Reaktor ablaufender Reaktionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

A 3.2.19. Untersuchen Sie, ob ein Kreuzeffekt zwischen einer chemischen Reaktion und der Wärmeleitung möglich ist.

A 3.2.20. Wie ist das Auftreten von Diffusionsströmen bei chemischen Reaktionen zu erklären?

A 3.2.21. Zerlegen Sie den Reibungstensor $\boldsymbol{\Pi}$ gemäß

$$\boldsymbol{\Pi} = \frac{1}{3}\,\mathrm{sp}\,\boldsymbol{\Pi}\,\mathbf{1} + \mathring{\boldsymbol{\Pi}}$$

in zwei Summanden. Der erste Summand setzt sich aus dem Einheitstensor, multipliziert mit dem skalaren Faktor $\frac{1}{3}$ sp $\boldsymbol{\Pi}$ zusammen, worin sp $\boldsymbol{\Pi}$ die Summe der Elemente des Reibungstensors $\boldsymbol{\Pi}$ in der Hauptdiagonalen bezeichnet. Der zweite Tensor $\mathring{\boldsymbol{\Pi}}$ hat die Spur sp $\mathring{\boldsymbol{\Pi}} = 0$.

Zerlegen Sie den Tensor grad $\boldsymbol{v}$ in den symmetrischen und den antimetrischen Anteil und führen Sie die entsprechende Zerlegung für den symmetrischen Anteil (grad $\boldsymbol{v})^s$ durch. Berechnen Sie $\boldsymbol{\Pi}$: grad $\boldsymbol{v}$ und beweisen Sie, daß aus dieser doppelten Kontraktion ein Anteil abgespaltet werden kann, der aus der Multiplikation zweier skalarer Faktoren entsteht.

3.3. Die Grundlagen der Bildung dissipativer Strukturen

E Einführung

Dissipative Strukturen

Gegenstand der physikalischen Untersuchungen zur Strukturbildung sind die Gesetze über die Bildung und die Funktion der hochentwickelten Organismen in der gesamten Natur. Von besonderer Bedeutung ist die Frage der Entstehung lebensfähiger Zellen aus der unbelebten Materie, d. h. der Bildung sich selbst reproduzierender, miteinander konkurrierender und sich weiterentwickelnder Organismen.

In den Entwicklungsgesetzen der Physik und der Biologie tritt eine grundlegende Gegensätzlichkeit auf. Der **II. Hauptsatz** der Thermodynamik postuliert auf Grund der Erfahrung die Zunahme der Entropie eines abgeschlossenen Systems bis zu einem Extremwert. Der Anstieg der Entropie eines Systems bedeutet nach 1.2., daß sein Ordnungsgrad abnimmt. Nach der **Evolutionstheorie von Darwin** ist dagegen auf Grund des Selektionsprinzips, d. h. der Auswahl und Durchsetzung im Konkurrenzkampf der Organismen, die Entwicklung biologischer Systeme durch die Zunahme ihres Ordnungsgrades gekennzeichnet. Mit der Aufklärung dieses Widerspruches hat sich eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigt (s. [29] bis [33]).

Die Bildung von Strukturen hohen Ordnungsgrades erfolgt in **offenen** Systemen, d. h. in Systemen, die mit ihrer Umgebung Stoff und Energie austauschen können. Sie befinden sich bei der Strukturbildung **weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht** mit ihrer Umgebung. Die lineare Verknüpfung zwischen den Triebkräften und den Strömen nach 3.2. ist im Zustand weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht nicht mehr gültig. Statt dessen gelten nichtlineare Gesetzmäßigkeiten mit den daraus folgenden qualitativen Veränderungen gegenüber den Verhältnissen nahe dem Gleichgewicht.

Das offene System verändert im Verlauf eines Prozesses seine Entropie nach der unter (3.1.11./15) abgeleiteten Bilanzgleichung

$$\boxed{\frac{\partial \varrho S}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{J}_S + \sigma_S}\,. \tag{1}$$

Darin bedeutet S die Entropie je Masseeinheit, ϱ die Massedichte, $\boldsymbol{J}_S$ die Dichte des Entropiestromes gemäß (3.1.11/16), σ_S die auf Grund des zweiten Hauptsatzes produzierte Entropie, bezogen auf die Raum- und die Zeiteinheit. In Übereinstimmung mit dem II. Hauptsatz kann sich nach (1) die Entropie des offenen Systems verringern und somit die Bildung von Strukturen höheren Ordnungsgrades erfolgen.

Der durch einen gleichmäßigen Strom von Energie, Stoff und Entropie aufrechterhaltene Zustand eines offenen Systems, das mit seiner Umgebung nicht im Gleichgewicht steht, gegenüber kleinen Störungen und statistischen Schwankungen jedoch stabil ist, heißt **Fließgleichgewicht.** Dieser stationäre Gleichgewichtszustand unterscheidet sich vom Gleichgewichtszustand der bisher betrachteten thermodynamischen Systeme, der im folgenden als statischer Gleichgewichtszustand bezeichnet wird. Wegen der insgesamt erfolgenden Entropiezunahme werden die in einem Fließ-

gleichgewicht gebildeten Strukturen nach PRIGOGINE als **dissipative Strukturen** bezeichnet.
Der Prozeß der Strukturbildung in einem Fließgleichgewicht kann, da er weitab vom statischen thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt, nicht durch die linearen Ansätze nach 3.2. beschrieben werden. Die zu verwendenden mathematischen Gleichungen sind im allgemeinen nichtlinear. Nichtlineare Gleichungen enthalten in der Regel mehrere stationäre Lösungen. Maßgeblich für die Herausbildung einer dissipativen Struktur ist ihre Stabilität gegenüber kurzzeitigen, in ihrer Intensität begrenzten Störungen. Diese unter dem Einfluß stochastischer Störungen ablaufenden Prozesse treten ohne Rückwirkung auf, d. h., sie sind nur vom gegenwärtigen Zustand abhängig. Solche Prozesse heißen **Markow-Prozesse.** Führen sie zu Fluktuationen, die sich mit der Zeit verstärken, so ist die Struktur instabil. Klingen die Schwankungen ab, so liegt eine stabile Struktur vor.

Stabilität stationärer Zustände

Betrachtet wird ein System physikalischer Größen, die durch ein System nichtlinearer Differentialgleichungen erster Ordnung

$$\frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} = f_i(X_1, \ldots, X_f) \qquad (i = 1, \ldots, f) \tag{2}$$

dargestellt werden. Die Lösungen dieses Systems können in dem Vektor

$$\boldsymbol{X}(t) = X_1(t), \ldots, X_f(t) \tag{3}$$

zusammengefaßt werden. Jeder Zeitpunkt t legt einen Punkt im **Phasenraum** (Zustandsraum) fest. $\boldsymbol{X}(t)$ heißt Phasentrajektorie.
Stabile und instabile stationäre Zustände sind durch

$$\frac{\mathrm{d}X(t)}{\mathrm{d}t} = 0 \quad \text{bzw.} \quad f_i[\boldsymbol{X}(t)] = 0 \qquad (i = 1, \ldots, f) \tag{4}$$

gekennzeichnet. Sie entsprechen in der Theorie der Differentialgleichungen den **singulären Punkten.**
Für nichtlineare Funktionen $f_i(X)$ existieren in der Regel mehrere Lösungsvektoren

$$\boldsymbol{X}^{(1)}, \boldsymbol{X}^{(2)}, \ldots$$

Realisiert werden Zustände, die gegenüber kleinen Schwankungen stabil sind. Derartigen Schwankungen sind alle physikalischen Größen infolge stochastischer Störungen durch innere oder äußere Effekte unterworfen. In einem stabilen System klingen die infolge der Störungen ausgelösten Fluktuationen ab oder gehen in kleine periodische Schwankungen über. Dagegen vergrößern sich in einem instabilen System die Schwankungen so lange, bis ein benachbarter stabiler Gleichgewichtszustand erreicht ist.
Die um einen stationären Wert X schwankende Größe wird im folgenden durch

$$X(t) = X^{(s)} + x(t) \qquad (s = 1, 2, \ldots) \tag{5}$$

dargestellt. Stabilität liegt stets dann vor, wenn

$$|x(t)| = |X(t) - X^{(s)}| \to 0 \quad \text{für} \quad t \to \infty \tag{6}$$

gilt. (6) kennzeichnet die **asymptotische Stabilität.**

Stabilität kann jedoch auch auftreten, indem sich $x(t)$ für $t \to \infty$ immer mehr einem endlichen Zyklus nähert. Dieser heißt **Grenzzyklus.**

Stabilität eines Systems mit zwei Freiheitsgraden

Für ein System mit zwei Freiheitsgraden lautet (2)

$$\frac{\mathrm{d}X_1}{\mathrm{d}t} = f_1(X_1, X_2), \qquad \frac{\mathrm{d}X_2}{\mathrm{d}t} = f_2(X_1, X_2). \tag{7}$$

In der Umgebung einer stationären Lösung $X_1^{(s)}$, $X_2^{(s)}$ erhält man für das Schwanken der Größen X_1 und X_2 unter Verwendung der Definitionsgleichung (5)

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t} = a_{11}x_1 + a_{12}x_2, \qquad \frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}t} = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 \tag{8}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \left(\frac{\partial f_1}{\partial X_1}\right)_{X_1^{(s)}, X_2^{(s)}}, \quad a_{12} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial X_2}\right)_{X_1^{(s)}, X_2^{(s)}}, \\ a_{21} &= \left(\frac{\partial f_2}{\partial X_1}\right)_{X_1^{(s)}, X_2^{(s)}}, \quad a_{22} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial X_2}\right)_{X_1^{(s)}, X_2^{(s)}}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Als allgemeine Lösung des Gleichungssystems (8) erhält man

$$\left.\begin{aligned} x_1(t) &= A_{11}\,\mathrm{e}^{\lambda_1 t} + A_{12}\,\mathrm{e}^{\lambda_2 t}, \\ x_2(t) &= A_{21}\,\mathrm{e}^{\lambda_1 t} + A_{22}\,\mathrm{e}^{\lambda_2 t}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

λ_1 und λ_2 ergeben sich als Lösung der charakteristischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{11}$$

Aus (11) folgt

$$\lambda_{1,2} = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm \sqrt{a_{12}a_{21} + \frac{(a_{11} + a_{22})^2}{4}}. \tag{11a}$$

Die Gleichgewichtsuntersuchung liefert folgende Fälle (s. Bild 3.3.1):

a) Stabiler Knoten

λ_1 und λ_2 sind reell und negativ. Nach (10) liegen exponentiell abklingende Fluktuationen vor.

b) Stabiler Strudel

λ_1 und λ_2 sind komplex mit negativen Realteilen. Das System führt gedämpfte periodische Schwingungen aus und nähert sich asymptotisch dem Gleichgewichtszustand. Die Phasenbahn hat die Form eines einlaufenden Strudels.

c) Stabiler Wirbel

λ_1 und λ_2 sind rein imaginär. Es liegen ungedämpfte Schwingungen vor, die im Fließgleichgewicht durch den stationären Energiestrom aufrechterhalten werden. Die Gleichgewichtslage ist stabil, doch liegt keine asymptotische Stabilität mit abklingenden Störungen vor.

d) Instabiler Knoten

λ_1 und λ_2 sind reell und positiv. Das System entfernt sich bei Störungen aperiodisch aus dem Gleichgewichtszustand.

e) Instabiler Strudel

λ_1 und λ_2 sind komplex mit positiven Realteilen. Störungen führen zu periodischen Schwingungen, deren Amplitude zunimmt. Die Phasentrajektorie hat die Form eines auslaufenden Strudels.

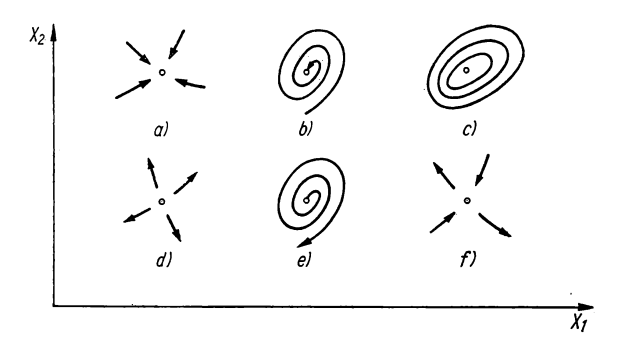


Bild 3.3.1. Stationäre Zustände für Systeme mit zwei Freiheitsgraden

f) Instabiles System mit einem Paß bzw. Sattelpunkt

λ_1 und λ_2 sind reell mit verschiedenen Vorzeichen. Bei Störungen entfernt sich das System in einer bestimmten Richtung aus dem Gleichgewichtszustand. Spezielle zusätzliche Bedingungen können zu stabilen Lagen führen.

Stabilitätskriterium von Ljapunow

Die Theorie über die Stabilität der Lösungen von Differentialgleichungen wurde von Ljapunow 1892 begründet. Das erste Stabilitätskriterium bezieht sich auf asymptotische Stabilität und ist in der Aussage mit (6) identisch. Das zweite bezieht sich auf Grenzzyklen. Es wird häufig als das eigentliche Stabilitätskriterium von Ljapunow bezeichnet und besagt:

Die stationäre Lösung eines Systems von Differentialgleichungen ist im Phasenpunkt P_0, der durch den Zustandsvektor X_0 charakterisiert wird, stabil, wenn dem System eine Funktion $V_L(X)$ zugeordnet werden kann, die folgende Eigenschaften besitzt:

1. $V_L(X)$ und seine ersten partiellen Ableitungen sind in einer endlichen Umgebung G des Punktes P_0 kontinuierlich veränderlich.
2. Im Punkte P_0 gilt

$$V_L(\boldsymbol{X}_0) = 0. \tag{12}$$

3. In der Umgebung G des Punktes P_0 gilt für alle Punkte

$$V_L(\boldsymbol{X}) > 0. \tag{13}$$

. Die totale Ableitung der Funktion $V_L(\boldsymbol{X})$ erfüllt im Bereich G die Bedingung

$$\frac{\mathrm{d}V_L}{\mathrm{d}t} = \dot{V}_L = \operatorname{grad}_X V_L \cdot \dot{\boldsymbol{X}} \leqq 0 \quad \text{bzw.} \quad \dot{V}_L = \sum_{i=1}^{f} \frac{\partial V_L}{\partial X_i} \frac{\mathrm{d}X_i}{\mathrm{d}t} \leqq 0. \qquad (14$$

'ür das System (2) von Gleichungen erster Ordnung kann man anstelle de Jngleichung (14)

$$\dot{V}_L = \sum_{i=1}^{f} \frac{\partial V_L}{\partial X_i} f_i \leqq 0 \qquad (14a$$

chreiben. $V_L(\boldsymbol{X})$ heißt **Ljapunow-Funktion.**

Beispiel 3.3.1. **Ljapunow-Funktion**

Die Bewegung auf einer Ellipse im Phasenraum kann gemäß

$$X_1 = a \cos \omega t, \qquad X_2 = b \sin \omega t$$

dargestellt werden.

$$V_L(X_1, X_2) = \frac{X_1^2}{a^2/b^2} + X_2^2$$

erfüllt die Bedingungen einer Ljapunow-Funktion mit

$$\frac{\mathrm{d}V_L}{\mathrm{d}t} = 2\omega \left(\frac{-X_1}{a^2/b^2} a \sin \omega t + X_2 b \cos \omega t\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} b^2.$$

Bleibt die Bewegung auf der Ellipse unverändert erhalten, so ist $\frac{\mathrm{d}V_L}{\mathrm{d}t}$ gleich Null. Der Zustand ist stabil, obgleich sich bei der Bewegung auf der elliptischen Bahn der Abstand vom Koordinatenanfangspunkt periodisch vergrößert und verkleinert. Werden die Halbachsen a und b allmählich kleiner, bleibt ihr Verhältnis jedoch konstant, so nähert sich der betrachtete Massenpunkt bei seiner Bewegung mehr und mehr dem Koordinatenanfangspunkt (s. Bild 3.3.2). Für diese Bewegung gilt

$$\frac{\mathrm{d}V_L}{\mathrm{d}t} < 0.$$

a) b) c)

Bild 3.3.2. Verhalten der Ljapunow-Funktion V_L.
a) $\mathrm{d}V_L/\mathrm{d}t < 0$, konvergierende Bewegung (stabile Struktur)
b) $\mathrm{d}V_L/\mathrm{d}t = 0$, konstante elliptische Bahn (stabile Struktur)
c) $\mathrm{d}V_L/\mathrm{d}t > 0$ (Bewegung mit sich vergrößernden Achsen)

Auch dabei vergrößert sich zeitweise der Abstand vom Koordinatenanfangspunkt. Für die Bewegung mit größer werdenden Halbachsen a und b gilt dagegen

$$\frac{\mathrm{d}V_L}{\mathrm{d}t} > 0,$$

d. h., die Stabilität ist nicht gewährleistet. Sie kann als von der Ellipse abweichender Grenzzyklus vorliegen. Aussagen darüber erfordern weitere Untersuchungen.

Gleichgewichtszustand abgeschlossener thermodynamischer Systeme

Nach dem zweiten Hauptsatz kann die Entropie eines abgeschlossenen thermodynamischen System nicht abnehmen:

$$(\mathrm{d}S)_{\text{abgeschl.}} = \mathrm{d_i}S \geqq 0. \tag{15}$$

Die Zustandsgrößen X_i verändern sich derart, daß die Entropie so lange zunimmt, bis sie ihr Maximum erreicht hat:

$$\delta S(X_1, \ldots, X_f) > 0. \tag{16}$$

Der Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß bei **virtuellen** Änderungen der Zustandsgrößen die Entropie unverändert bleibt:

$$\delta S = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_i \frac{\partial S}{\partial X_i} \, \delta X_i = 0. \tag{17}$$

Soll ein Maximum vorliegen, so muß die Bedingung

$$\delta^2 S(X_1, \ldots, X_f) < 0 \tag{18}$$

erfüllt sein. $\delta^2 S$ heißt **Exzeßentropie** (Überschußentropie). Sie liefert ein Maß für die Veränderung des Systems. Bei der Entwicklung des Systems kann (18) durch

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \, \delta S < 0 \tag{18a}$$

ersetzt werden. Darin bedeutet t einen beliebigen veränderlichen Parameter, z. B. die Zeit.

Mit dem Maximalwert der Entropie wird gewährleistet, daß gegenüber kleinen Fluktuationen $\delta X_1, \ldots, \delta X_f$ der Zustandsgrößen $X_1, \ldots, X_f$ ein stabiler Zustand vorliegt. Mit den Gleichungen (16), (17) und (18) erfüllt $\delta S(X_1, \ldots, X_f)$ die Bedingungen (13), (12) und (14) einer LJAPUNOW-Funktion.

Gleichgewichtszustand offener thermodynamischer Systeme

Für offene Systeme kann die Entropieänderung nach (3.1./33) in zwei Anteile

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d_i}S + \mathrm{d_e}S \tag{19}$$

zerlegt werden. Der Anteil der Entropieänderung durch Austausch mit der Umgebung ist nach dem ersten Hauptsatz für Systeme, deren Zusammensetzung unverändert bleibt, durch

$$\mathrm{d_e}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} \tag{20}$$

bestimmt. Von Interesse sind insbesondere Systeme, deren Temperatur und deren Druck festgelegt ist. Für diese schreibt man anstelle (20)

$$\delta Q = \mathrm{d}G + T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}p. \tag{21}$$

Wegen $\mathrm{d_i}S \geqq 0$ ergibt sich daraus

$$T\,\mathrm{d}S \geqq \mathrm{d}G + T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}p$$

bzw.

$$dG \leqq -S\,dT + V\,dp. \tag{22}$$

Bleiben die Temperatur und der Druck konstant, so erhält man

$$\boxed{dG \leqq 0 \qquad (dT = 0, \qquad dp = 0)}\,. \tag{23}$$

Die freie Enthalpie des offenen Systems, dessen Temperatur und Druck konstant sind, verändert in irreversiblen Prozessen ihre Zustandsgrößen so lange, bis ein Minimum erreicht ist:

$$\delta G(X_1, \ldots, X_f) < 0. \tag{24}$$

Der Gleichgewichtszustand ist durch

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial X_i}\,\delta X_i = 0 \tag{25}$$

für virtuelle Änderungen δX_i gekennzeichnet. Soll ein Minimum vorliegen, so muß

$$\delta^2 G > 0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{d}{dt}\,\delta G > 0 \tag{26}$$

erfüllt sein. Als LJAPUNOW-Funktion erhält man somit für das offene System, dessen Druck und Temperatur festgelegt sind,

$$V_L = -\delta G. \tag{27}$$

Die Gleichgewichtsbedingung hängt vom festgelegten Zustand des Systems, d. h. von den Nebenbedingungen, ab. Bei veränderten Nebenbedingungen ergeben sich andere thermodynamische Potentiale, die im Gleichgewicht einen Extremwert annehmen (vgl. A 3.3.1 bis A 3.3.3).



Probleme

3.3.1. Nichtlineare Langevin-Gleichung

Der **Laser** stellt ein thermodynamisches System weitab vom statischen Gleichgewichtszustand dar. Beim optischen Laser wird das Fließgleichgewicht durch intensive Einstrahlung kurzwelligen Lichtes (optisches Pumpen) aufrechterhalten. Bild 3.3.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau, Bild 3.3.4 das Energieschema des Lasers.
Die Einstrahlung bewirkt, daß Bausteine des aktiven Mediums aus dem energetischen Grundzustand W_1 in das Pumpniveau W_3 und von dort nach kurzem Zwischenaufenthalt ($100 \cdot 10^{-9}$ s) in das metastabile Anregungsniveau W_2 übergehen. Bei starker Pumpleistung kommt es zum gehäuften Auftreten des Niveaus W_2. Wenn die Konzentration n_2 der Bausteine im Zustand W_2 größer ist als die Konzentration n_1 der Bausteine im Grundzustand W_1, liegt Besetzungsinversion vor. Sie ist die Voraussetzung für den Laserprozeß, den Übergang in den Grundzustand unter Aussendung einer intensiven, auf einen engen Frequenzbereich begrenzten, scharf gebündelten Strahlung (s. [6], 8.2.).
Beim Betrieb des Lasers laufen gleichzeitig mehrere Vorgänge ab. Die das Fließgleichgewicht

aufrechterhaltende Energiezuführung bewirkt, daß die Konzentration n_2 der Bausteine im Anregungszustand W_2 erhöht, die Konzentration n_1 der Bausteine im Grundzustand verringert wird. Zur Charakterisierung dieses Effektes wird die Pumprate R eingeführt, die die Erhöhung der Konzentration n_2, bezogen auf 1 m^3 aktives Medium und auf 1 s, angibt:

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{\text{Pumpen}} = -\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\text{Pumpen}} = R. \tag{1}$$

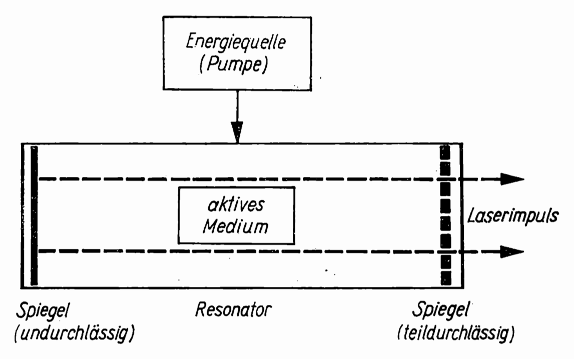


Bild 3.3.3. Prinzipieller Aufbau des Lasers

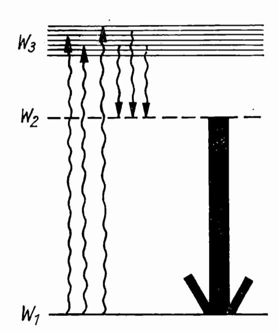


Bild 3.3.4. Energieschema des Dreiniveau-Lasers

Durch den Laserprozeß $W_2 \to W_1$ werden Photonen emittiert. Dabei ist die Änderung der Konzentration n_2 proportional der Besetzungsdifferenz

$$n_p = n_2 - n_1. \tag{2}$$

Des weiteren ist die Änderung von n_2 der Konzentration N der Photonen im Resonatorraum proportional. Infolge der Kopplung des aktiven Mediums mit dem Strahlungsfeld des Resonators gilt

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{\text{St.}} = -\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\text{St.}} = -B_f n_p N. \tag{3}$$

B_f ist eine vom aktiven Medium abhängige Materialkonstante. Sie heißt EINSTEIN-Koeffizient für die induzierte Emission.

Die spontane Emission ist der Besetzungsdichte n_2 proportional:

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{\text{sp.}} = -\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\text{sp.}} = -n_2 A_{21}. \tag{4}$$

A_{21} heißt EINSTEIN-Koeffizient der spontanen Emission.

Zusammengefaßt erhält man

$$\frac{\mathrm{d}n_2}{\mathrm{d}t} = R - B_f n_\mathrm{p} N - n_2 A_{21}, \tag{5}$$

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = -R + B_f n_\mathrm{p} N + n_2 A_{21}. \tag{6}$$

Es wird vorausgesetzt, daß Übergänge in Energieniveaus, die am Laserprozeß nicht beteiligt sind, so wenig Energie verbrauchen, daß sie vernachlässigt werden können.
Ohne die induzierte Emission würde die Konzentration der Photonen mit einer durch die mittlere Aufenthaltsdauer τ_0 gekennzeichneten Konstanten abnehmen. Für die Änderung der Photonenkonzentration folgt somit

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = B_f n_\mathrm{p} N - \frac{N}{\tau_0}. \tag{7}$$

Untersuchen Sie, unter welchen Bedingungen der Laseroszillator anschwingt und ein Fließgleichgewicht entsteht. Bestimmen Sie die Verhältnisse an der Grenze zwischen stabilem und instabilem Verhalten. Den Untersuchungen sind die Werte $B_f = 3 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{m^3\,s^{-1}}$, $A_{21} = 3 \cdot 10^2\,\mathrm{s^{-1}}$, $\tau_0 = 10^{-5}$ s zugrunde zu legen. Bei fehlenden äußeren Einflüssen sei die Besetzung des unteren Energieniveaus gleich $n_{10} = 10^{25}\,\mathrm{m^{-3}}$, die des Anregungsniveaus gleich Null.

Lösung:

Die durch induzierte Emission erzeugten Photonen müssen zumindest die Verluste decken. Aus (7) folgt somit

$$B_f n_\mathrm{p} N \geqq \frac{N}{\tau_0}. \tag{8}$$

Hieraus erhält man für die Besetzungsdifferenz

$$n_\mathrm{p} \geqq \frac{1}{B_f \tau_0}. \tag{9}$$

(9) heißt **Anschwingbedingung.**
Aus (5) und (6) ergibt sich durch Subtraktion

$$\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{p}}{\mathrm{d}t} = 2R - 2B_f n_\mathrm{p} N - 2n_2 A_{21}. \tag{10}$$

Der Besetzungsüberschuß kann in eine Reihe

$$n_\mathrm{p}(t + \Delta t) = n_\mathrm{p}(t) + \Delta t \,\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{p}(t)}{\mathrm{d}t} + \cdots \tag{11}$$

entwickelt werden. Zur Zeit $t = 0$ sei n_p so groß, daß gerade die Anschwingbedingung (9) erfüllt werde. Für die Besetzungsdifferenz zur Zeit $t = \tau_0$ folgt somit

$$n_\mathrm{p}(\tau_0) = \frac{1}{B_f \tau_0} + \tau_0 \left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{p}}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0} + \cdots \tag{12}$$

Für die Änderung der Photonenkonzentration zur Zeit $t = \tau_0$ erhält man aus (7)

$$\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{t=\tau_0} = \left(\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{p}}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0} B_f \tau_0 N. \tag{13}$$

Durch Einsetzen von (10) ergibt sich daraus die nichtlineare Gleichung

$$\left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{t=\tau_0} = B_f\tau_0 \left(2R - 2n_2A_{21} - \frac{2N}{\tau_0}\right) N. \tag{14}$$

Die Besetzung n_2 übersteigt im allgemeinen n_1 relativ nur wenig, so daß

$$n_\mathrm{p} \ll n_1 \tag{15}$$

vorausgesetzt werden kann. In (14) wird daher anstelle n_2 gemäß

$$n_2 \approx \frac{n_0}{2} \tag{16}$$

eine Konstante eingesetzt.

Die Energiedichte ϱ_W des elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ im Resonatorraum ist gleich

$$\varrho_\mathrm{W} = Nhf = \frac{1}{2}\,\varepsilon_0\boldsymbol{E}^2 \tag{17}$$

(vgl. [4] (1.4./21), (1.4.5./1)). h bedeutet das PLANCKsche Wirkungsquantum, f die Frequenz, ε_0 die elektrische Feldkonstante. Wir setzen (16) und (17) in (14) ein und lösen nach der zeitlichen Ableitung der elektrischen Feldstärke des Resonators auf. Es folgt

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{E}}{\mathrm{d}t} = \frac{B_f\tau_0}{2}\,\boldsymbol{E}\left(2R - n_0A_{21} - \frac{2\boldsymbol{E}^2}{\tau_0 hf}\right). \tag{18}$$

Berücksichtigt man MARKOW-Prozesse durch $F(t)$, so ergibt sich

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} = -aX - bX^3 + F(t)} \tag{19}$$

mit

$$X = E, \qquad a = -\frac{B_f\tau_0}{2}\,(2R - n_0A_{21}), \qquad b = \frac{B_f}{hf}. \tag{20}$$

(19) stellt die Gleichung des gedämpften anharmonischen Oszillators (LANGEVIN-Gleichung) dar, für den Trägheitskräfte gegen Reibungskräfte zu vernachlässigen sind:

$$m\,\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}t^2} \ll \alpha\,\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t}.$$

Darin bedeutet m die Masse, α den Reibungskoeffizienten.

(19) ist für die nichtlineare Optik ebenso von Bedeutung wie für die Festkörperphysik, für Transportprozesse, für biologische Systeme und allgemein für kooperative Effekte.

Wir untersuchen die Stabilität des Zustandes $\boldsymbol{E} = 0$ bzw. $\boldsymbol{X} = 0$ nach dem LJAPUNOW-Kriterium. Als LJAPUNOW-Funktion der konservativen Kräfte, d. h. ohne MARKOW-Prozesse, kann man das Potential einsetzen:

$$V_\mathrm{L} = \frac{aX^2}{2} + \frac{bX^4}{4}. \tag{21}$$

Es ist mit seiner ersten Ableitung kontinuierlich veränderlich und erfüllt auch die zweite LJAPUNOW-Bedingung (3.3./12). Die dritte LJAPUNOW-Bedingung (3.3./13) besagt

$$V_\mathrm{L}(X) > 0 \qquad \text{für} \qquad X \neq 0. \tag{22}$$

Sie wird für alle Punkte in einem Bereich G um den Punkt $X = 0$ erfüllt, wenn

$$a > 0 \tag{23}$$

gilt. Im Falle $a < 0$ wird die Bedingung nicht erfüllt. Für $a = 0$ hängt die Erfüllung der Bedingung (21) von b ab, und es ist damit eine zusätzliche Untersuchung erforderlich.
Um die vierte LJAPUNOW-Bedingung (3.3./14) zu überprüfen, bilden wir die Ableitung nach der Zeit:

$$\dot{V}_{\mathrm{L}} = \frac{\partial V_{\mathrm{L}}}{\partial X} \dot{X} = (aX + bX^3)\,\dot{X} = -(aX + bX^3)^2 \leqq 0. \tag{24}$$

(3.3./14) ist in jedem Falle erfüllt.
Der Zustand $X = 0$ ist gegenüber stochastischen Störungen $F(t)$ nur für $a > 0$ stabil. Bild 3.3.5 zeigt die LJAPUNOW-Funktion V_{L}. Das Verhalten beim Übergang in der Umgebung $a = 0$ wird als **Symmetriebrechung** bezeichnet.

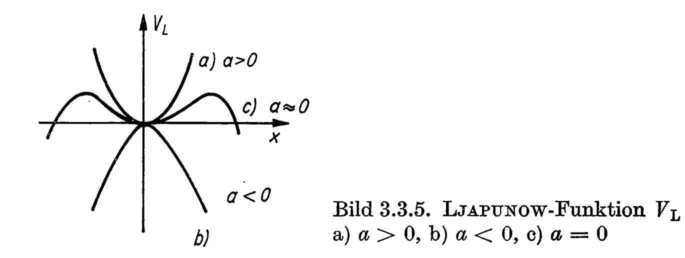


Bild 3.3.5. LJAPUNOW-Funktion V_{L}
a) $a > 0$, b) $a < 0$, c) $a = 0$

Für den Laser bedeutet nach (20) die Stabilitätsbedingung (23)

$$n_0 A_{21} > 2R. \tag{25}$$

Solange (25) erfüllt ist, klingt im Resonatorraum des Lasers die induzierte Emission ab. Die Anordnung wirkt wie eine konventionelle Lichtquelle, in der die spontane Emission bestimmend ist. Wenn die Pumprate die Verluste durch spontane Übergänge ausgleicht, kann sich eine stabile Laserschwingung ausbilden, und der Zustand $E = 0$ ist nicht mehr stabil.
Mit den vorgegebenen Größen erhalten wir, daß die Pumprate den Wert

$$R_0 = \frac{10^{25} \cdot 3 \cdot 10^2}{2}\ \mathrm{m^{-3}\,s^{-1}} = 1{,}5 \cdot 10^{27}\ \mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}$$

übersteigen muß, wenn die Laserschwingung angeregt werden soll.

3.3.2. Lotka-Volterra-Modell

Das LOTKA-VOLTERRA-Modell beschreibt die Populationsdynamik zweier Arten von Organismen, die nach dem Räuber-Beute-Prinzip existieren. Im einfachsten Fall steht der Beute (Organismen X_1) ein sich ständig erneuerndes Nahrungsreservoir zur Verfügung, das räumlich und zeitlich konstant ist. Daher vermehren sich die Organismen X_1 proportional einem Wachstumskoeffizienten k_1 und der Konzentration ihres Reproduktionsmittels.
Sie sind der Verfolgung durch Organismen X_2 (Räuber) ausgesetzt. Beim Zusammentreffen eines Teilchens X_1 mit einem Teilchen X_2 wird das Teilchen X_1 vernichtet, dafür entsteht zusätzlich ein Teilchen X_2. Der Vermehrungsprozeß der Teilchen X_2 vollzieht sich mit dem Reaktionskoeffizienten k_2. Ohne die Beute X_1 sterben die Organismen X_2 proportional dem Reaktionskoeffizienten k_3 ab.
Stellen Sie die Differentialgleichungen für den LOTKA-VOLTERRA-Prozeß auf. Bestimmen Sie die stationären Zustände und untersuchen Sie die Stabilität.
Beim Laserprozeß besteht in Bereichen, in denen die Pumpleistung gemäß

$$R = R_0 n_{\mathrm{p}} \tag{1}$$

der Besetzungsdifferenz n_p proportional ist, zwischen dieser und der Konzentration N der Photonen im Resonatorraum eine Verknüpfung, die durch das LOTKA-VOLTERRA-Modell beschrieben werden kann. Führen Sie den Laserprozeß unter der Voraussetzung, daß (1) erfüllt ist, auf das LOTKA-VOLTERRA-Modell zurück. Bestimmen Sie den stabilen stationären Zustand dieses Lasers, wenn folgende Daten vorgegeben sind: $\tau_0 = 10^{-5}$ s, $B_f = 3 \cdot 10^{-16}$ m³ s⁻¹, $R_0 = 10^3$ s⁻¹. Die Übergänge durch spontane Emission und Absorption sind zu vernachlässigen.

Lösung:

Die Organismen X_1 vermehren sich durch Wechselwirkung mit dem Stoff A, die Organismen X_2 durch Wechselwirkung mit den Organismen X_1. Das Absterben der Organismen X_2 erfolgt ohne Wechselwirkung mit anderen Stoffen. Dabei wird der Stoff B gebildet. Dementsprechend laufen beim LOTKA-VOLTERRA-Prozeß gleichzeitig die folgenden Reaktionen ab:

$$\mathrm{A} + \mathrm{X}_1 \xrightarrow{k_1} 2\mathrm{X}_1, \tag{2}$$

$$\mathrm{X}_1 + \mathrm{X}_2 \xrightarrow{k_2} 2\mathrm{X}_2, \tag{3}$$

$$\mathrm{X}_2 \xrightarrow{k_3} \mathrm{B}. \tag{4}$$

Als Bruttoreaktion erhält man

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}. \tag{5}$$

X_1 und X_2 sind Zwischenprodukte, deren Verhältnis die Bruttoreaktion bestimmt. Bezeichnen wir die Konzentrationen der beiden Organismen mit C_1 und C_2, die Konzentration der Nahrung A mit C_A, so ergeben sich aus (2) bis (4) die Gleichungen

$$\dot{C}_1 = k_1 C_A C_1 - k_2 C_1 C_2, \tag{6}$$

$$\dot{C}_2 = k_2 C_1 C_2 - k_3 C_2. \tag{7}$$

Wir führen die Variablen

$$X_1 = \frac{k_2 C_1}{k_3}, \qquad X_2 = \frac{k_2 C_2}{k_1 C_A}, \qquad A = \frac{k_1}{k_3} C_A, \qquad \tau = k_3 t \tag{8}$$

ein und erhalten damit aus (6) und (7)

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dX_1}{d\tau} &= AX_1 - AX_1X_2, \quad &(9)\\ \frac{dX_2}{d\tau} &= X_1X_2 - X_2. \quad &(10) \end{aligned}}$$

Stationäre Lösungen dieses Gleichungssystems sind

$$X_1^{(1)} = 0, \qquad X_2^{(1)} = 0, \tag{11}$$

$$X_1^{(2)} = 1, \qquad X_2^{(2)} = 1. \tag{12}$$

Mit dem Störansatz

$$X_1(\tau) = X_1^i + x_1(\tau), \qquad X_2(\tau) = X_2^i + x_2(\tau) \tag{13}$$

folgt für $i = 1$ aus (9) und (10) bis auf Korrekturglieder zweiter Ordnung

$$\frac{dx_1}{d\tau} = Ax_1, \qquad \frac{dx_2}{d\tau} = -x_2. \tag{14}$$

Damit erhält man nach (3.3./9) bis (3.3./11) die charakteristische Gleichung

$$\begin{vmatrix} A - \lambda & 0 \\ 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{15}$$

mit den Wurzeln

$$\lambda_1 = A, \qquad \lambda_2 = -1. \tag{16}$$

Da A positiv ist, liegen zwei reelle Lösungen mit entgegengesetzten Vorzeichen und daher ein instabiles System vom Satteltyp vor.
Für $i = 2$ folgt in gleicher Weise

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -A \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{17}$$

mit den Wurzeln

$$\lambda_1 = \mathrm{i}\sqrt{A}, \qquad \lambda_2 = -\mathrm{i}\sqrt{A}, \tag{18}$$

d. h., die Konzentrationen X_1 und X_2 oszillieren um einen stabilen Wirbel. Sind die Anfangswerte $X_1(0) = 1 + x_{10}$, $X_2(0) = 1 + x_{20}$ vorgegeben, so ergeben sich nach (14) die Ellipsen

$$X_1 = 1 + x_{10} \cos \sqrt{A}\, k_3 t - \sqrt{A}\, x_{20} \sin \sqrt{A}\, k_3 t, \tag{19}$$

$$X_2 = 1 + x_{20} \cos \sqrt{A}\, k_3 t - \frac{1}{\sqrt{A}}\, x_{10} \sin \sqrt{A}\, k_3 t. \tag{20}$$

Die Maxima der Schwankungskurven sind gegeneinander verschoben. Einem Maximum im Auftreten der Beute folgt ein Maximum im Auftreten der Räuber (vgl. Bild 3.3.6).

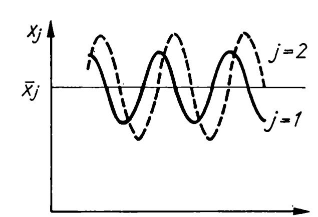


Bild 3.3.6. Schwankungen beim LOTKA-VOLTERRA-Prozeß

Für den Laserprozeß bestehen nach (1), (3.3.1./10) und (3.3.1./9), wenn spontane Übergänge vernachlässigt werden, die Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{p}}{\mathrm{d}t} = 2R_0 n_\mathrm{p} - 2B_f n_\mathrm{p} N, \tag{21}$$

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -\frac{N}{\tau_0} + B_f n_\mathrm{p} N. \tag{22}$$

Wir setzen

$$C_1 = \frac{1}{2}\, n_\mathrm{p}, \qquad C_2 = N, \qquad k_1 C_\mathrm{A} = 2R_0, \qquad k_2 = 2B_f, \qquad k_3 = \frac{1}{\tau_0} \tag{23}$$

und führen damit (21) und (22) auf (9) und (10) zurück.
Als stabile Struktur mit einem Wirbel ergibt sich

$$n_\mathrm{p} = \frac{1}{B_f \tau_0}, \qquad N = \frac{R_0}{B_f}, \tag{24}$$

mit den vorgegebenen Werten

$$n_p = \frac{1\ \mathrm{m}^{-3}}{3 \cdot 10^{-16} \cdot 10^{-5}} = 3{,}3 \cdot 10^{20}\ \mathrm{m}^{-3}, \qquad N = \frac{10^3}{3 \cdot 10^{-16}}\ \mathrm{m}^{-3} = 3{,}3 \cdot 10^{18}\ \mathrm{m}^{-3}.$$

3.3.3. Chemischer Oszillator

Bei der ZHABOTINSKY-Reaktion werden 4 mol m^{-3} Ceriumsulfat, 0,35 mol m^{-3} Kaliumbromat, 1,2 kmol m^{-3} Brommalonsäure, 1,5 kmol m^{-3} Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz Ferroin als Indikator in Wasser gelöst. Die Temperatur beträgt 20 °C. Zu Beginn des chemischen Umsetzungsprozesses färbt sich die Lösung rot und wechselt danach mit einer Periode von einigen Minuten zwischen rot und blau. Nach mehreren derartigen Oszillationen bilden sich in der Flüssigkeit stabile rote und blaue Schichten, die bis zu einer Stunde beobachtet werden können (s. Bild 3.3.7).
Ursache der Rotverfärbung ist ein geringer Überschuß von Ce^{3+}-Ionen, Ursache der Blauverfärbung von Ce^{4+}-Ionen in der Lösung. Die deutliche Abhängigkeit der Eigenschaften eines Systems von schwachen Anteilen eines Stoffes ist u. a. für die Durchlässigkeit einer Membran und für die Schaltung schwacher elektrischer Ströme von Interesse. Chemische Oszillationen sind daher als Modell für biologische Prozesse, für die Selektion bei der Entwicklung der Arten und für die Vorgänge im Nervensystem bei Erinnerungs- und Entscheidungsprozessen von Bedeutung.

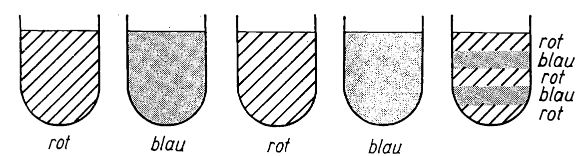


Bild 3.3.7. ZHABOTINSKY-Reaktion

Nach **Zhabotinsky** (1964) laufen bei den vorliegenden chemischen Oszillationen zwei Reaktionen mit den Umsetzungen

$$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}, \qquad Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$$

parallel zueinander ab. **Prigogine** und **Lefever** deuteten den Effekt als Prozeß, der nur weitab vom statischen thermodynamischen Gleichgewicht möglich ist. Für Analogieschlüsse über das zeitliche Verhalten entwickelten sie 1968 das als **Brüsselator** bezeichnete Modell von vier gekoppelten Reaktionen

$$\left.\begin{array}{ll} \mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X}_1; & \\ \mathrm{B} + \mathrm{X}_1 \xrightarrow{k_2} \mathrm{X}_2 + \mathrm{D}; & 2\mathrm{X}_1 + \mathrm{X}_2 \xrightarrow{k_3} 3\mathrm{X}_1 \\ \mathrm{X}_1 \xrightarrow{k_4} \mathrm{E}. & \end{array}\right\} \qquad (1)$$

X_1 kennzeichnet die Ce^{3+}-Ionen, X_2 die Ce^{4+}-Ionen. Sie werden aus Ce^{3+}-Ionen gebildet. Durch Dreierstoß mit zwei Ce^{3+}-Ionen werden sie zurückverwandelt.
Stellen Sie das Gleichungssystem für den Brüsselator auf und untersuchen Sie die Stabilität der stationären Lösungen.

Lösung:

Bezeichnet C_A die Konzentration des Stoffes A, C_B die des Stoffes B, C_1 die der Ce^{3+}-Ionen, C_2 die der Ce^{4+}-Ionen, so ergibt sich aus (1)

$$\dot{C}_1 = k_1 C_A - k_2 C_B C_1 + k_3 C_1^2 C_2 - k_4 C_1, \qquad (2)$$

$$\dot{C}_2 = k_2 C_B C_1 - k_3 C_1^2 C_2. \qquad (3)$$

Führt man die Größen

$$X_1 = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}}\, C_1, \qquad X_2 = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}}\, C_2, \qquad \tau = k_4 t, \qquad A = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}}\, \frac{k_1}{k_4}\, C_{\mathrm{A}},$$

$$B = \frac{k_2}{k_4}\, C_{\mathrm{B}} \tag{4}$$

ein, so erhält man aus (2) und (3) das Gleichungssystem

$$\frac{\mathrm{d}X_1}{\mathrm{d}\tau} = A - (B+1)\, X_1 + X_1^2 X_2, \tag{5}$$

$$\frac{\mathrm{d}X_2}{\mathrm{d}\tau} = BX_1 - X_1^2 X_2. \tag{6}$$

Als stationäre Lösung erhält man

$$X_1^{(s)} = A, \qquad X_2^{(s)} = \frac{B}{A}. \tag{7}$$

Der Störansatz

$$X_1(\tau) = X_1^{(s)} + x_{10}\, \mathrm{e}^{\lambda\tau}, \qquad X_2(\tau) = X_2^{(s)} + x_{20}\, \mathrm{e}^{\lambda\tau} \tag{8}$$

liefert aus (5) und (6) für die Größen erster Ordnung das algebraische Gleichungssystem

$$\lambda x_{10} = (B-1)\, x_{10} + A^2 x_{20}, \tag{9}$$

$$\lambda x_{20} = -Bx_{10} - x_{20} A^2. \tag{10}$$

Es besitzt nur dann nichttriviale Lösungen, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} B-1-\lambda & A^2 \\ -B & -A^2-\lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{11}$$

Daraus folgt die charakteristische Gleichung

$$\lambda^2 + \lambda(A^2 - B + 1) + A^2 = 0 \tag{12}$$

mit den Wurzeln

$$\lambda_{1,2} = -\frac{A^2 - B + 1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(A^2 - B + 1)^2 - 4A^2}. \tag{13}$$

Rein reelle Lösungen liegen für

$$(A^2 - B + 1)^2 \geqq 4A^2 \tag{14a}$$

vor. Wenn außerdem

$$A^2 - B + 1 > 0 \tag{14b}$$

erfüllt ist, sind die beiden reellen Wurzeln λ_1 und λ_2 negativ. Es liegt ein **stabiler Knoten** vor. **Stabile Strudel** ergeben sich für

$$(A^2 - B + 1)^2 < 4A^2, \qquad A^2 - B + 1 > 0. \tag{15}$$

Stabile Wirbel treten für

$$A^2 - B + 1 = 0 \tag{16}$$

auf. (16) kennzeichnet gleichzeitig die Grenze zwischen stabilen und nichtstabilen Zuständen. Chemische Oszillationen sind nur für instabile Zustände möglich.

Instabile Strudel treten auf für

$$(A^2 - B + 1)^2 < 4A^2, \qquad A^2 - B + 1 < 0, \tag{17}$$

instabile Knoten für

$$(A^2 - B + 1)^2 > 4A^2, \qquad A^2 - B + 1 < 0. \tag{18}$$

Im A,B-Diagramm kennzeichnen die Kurven (16) sowie die beiden Kurven

$$A^2 - B + 1 = \pm 2A \tag{19}$$

Zustände, in denen das System seinen Charakter qualitativ ändert. Diese Kurven werden als **Bifurkationskurven** bezeichnet.
Speziell für $A = 1$ liefern die Stabilitätskriterien:

$B \leqq 0$ stabiler Knoten, $0 < B < 2$ stabiler Strudel, $B = 2$ stabiler Wirbel, $2 < B < 4$ instabiler Strudel, $B \geqq 4$ instabiler Knoten. Bifurkationspunkte zu $A = 1$ sind $B = 0, 2, 4$.
Für große Schwankungen folgt aus (5) und (6)

$$\frac{\mathrm{d}X_1}{\mathrm{d}X_2} = \frac{A - (B + 1)\,X_1 + X_1{}^2X_2}{BX_1 - X_1{}^2X_2}\,. \tag{20}$$

Im Falle sehr kleiner Werte X_1 wird (20) durch A/BX_1 bestimmt. Es bedeutet im Zusammenhang mit (5), daß X_1 relativ zu X_2 stark anwächst. Sehr kleine Werte X_2 führen nach (6) dazu, daß X_2 wächst. Wenn X_1 gleichzeitig sehr große Werte annimmt, wird (20) negativ, d. h., X_1 fällt. Hieraus ergeben sich die zu beobachtenden chemischen Oszillationen. Sie klingen mit der Zeit ab, da der Nichtgleichgewichtszustand gegenüber der Umgebung ohne Energiezuführung nicht unbegrenzt aufrechterhalten bleibt.

3.3.4. Das Verhalten der Exzeßentropie

Untersuchen Sie die Exzeßentropie $\delta^2 S$ für ein stabiles offenes thermodynamisches System aus k Komponenten, dessen Druck und Temperatur festgelegt ist. Welche Werte erhält man für die Exzeßentropie bei Schwankung der Temperatur, des Volumens und der Konzentration der einzelnen Komponenten?
Berechnen Sie die Exzeßentropie für ein Gemisch mit der spezifischen Wärmekapazität $c_V = 3{,}5$ kJ kg^{-1} K^{-1}, wenn die Temperatur 400 K beträgt und um ± 10 K schwankt.

Lösung:

Die Entropie S eines Gemisches aus k Komponenten bei kleinen Änderungen der inneren Energie U, des Volumens V und der Teilchenzahlen N_i kann in eine Reihe

$$S(U + \mathrm{d}U, V + \mathrm{d}V, N_i + \mathrm{d}N_i) = S(U, V, N_i) + \delta S + \frac{1}{2}\,\delta^2 S \tag{1}$$

entwickelt werden, S, U, V, N_i seien auf ein Kilogramm Masse der gesamten Substanz bezogen. Für δS und $\delta^2 S$ ergeben sich die Gleichungen

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial U}\,\delta U + \frac{\partial S}{\partial V}\,\delta V + \sum_i \frac{\partial S}{\partial N_i}\,\delta N_i, \tag{2}$$

$$\delta^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\,\delta U^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\,\delta^2 V^2 + 2\,\frac{\partial^2 S}{\partial U\,\partial V}\,\delta U\,\delta V$$
$$+ 2\sum_i \frac{\partial^2 S}{\partial U\,\partial N_i}\,\delta U\,\delta N_i + \sum_i \frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial N_i}\,\delta U\,\delta N_i + \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial N_i\,\partial N_j}\,\delta N_i\,\delta Nj. \tag{3}$$

Nach der GIBBSschen Fundamentalgleichung (3.1./42) bestehen die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_i} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N_i} = \frac{p}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{N_j,T,V} = -\frac{\mu_i}{T}. \tag{4}$$

Damit folgt aus (2) die mit der GIBBSschen Fundamentalgleichung identische Beziehung

$$\delta S = \frac{\delta U}{T} + \frac{p}{T}\,\delta V - \frac{1}{T}\sum_i \mu_i\,\delta N_i. \tag{5}$$

Zur Auswertung der Gleichung (3) entwickeln wir

$$\delta\,\frac{1}{T} = \frac{\partial\,\frac{1}{T}}{\partial V}\,\delta U + \frac{\partial\,\frac{1}{T}}{\partial V}\,\delta V + \sum_i \frac{\partial\,\frac{1}{T}}{\partial N_i}\,\delta N_i. \tag{6}$$

In der gleichen Weise werden p/T und μ_i behandelt. Ferner schreiben wir

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\,\delta U^2 = \frac{\partial}{\partial U}\,\frac{\partial S}{\partial U}\,\delta U\,\delta U = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\delta U}{T}\right)\delta U, \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U\,\partial V}\,\delta U\,\delta V = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\,\delta U\right)\delta V = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\,\delta U\right)\delta V. \tag{8}$$

Ebenso werden die übrigen partiellen Ableitungen zweiter Ordnung behandelt. Damit folgt für die Exzeßentropie aus (3)

$$\delta^2 S = \delta\,\frac{1}{T}\,\delta U + \delta\,\frac{p}{T}\,\delta V - \sum_i \delta\,\frac{\mu_i}{T}\,\delta N_i. \tag{9}$$

Auf Grund der Verknüpfung $G = H - TS = U + pV - TS$ folgt in Verbindung mit (5)

$$\delta\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}\,\delta T + \frac{V}{T}\,\delta p + \sum_i \frac{\mu_i}{T}\,\delta N_i. \tag{10}$$

Aus (10) entnimmt man

$$\left(\frac{\partial\,\frac{G}{T}}{\partial T}\right)_{p,N_i} = -\frac{H}{T^2}, \qquad \left(\frac{\partial\,\frac{G}{T}}{\partial p}\right)_{T,N_i} = \frac{V}{T}. \tag{11}$$

Daraus ergibt sich wegen der Gleichheit der gemischten partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{N_i,T} = -T^2\left(\frac{\partial\,\frac{V}{T}}{\partial T}\right)_{N_i,p}. \tag{12}$$

Ebenso erhält man

$$T^2\left(\frac{\partial\,\frac{\mu_i}{T}}{\partial T}\right)_{p,N_j} = -\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j}, \tag{13}$$

$$T\left(\frac{\partial\,\frac{\mu_i}{T}}{\partial p}\right)_{T,N_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{p,T,N_j}. \tag{14}$$

Faßt man die chemischen Potentiale μ_i, das Volumen V und die Enthalpie H als Funktionen der Temperatur T, des Druckes p und der Teilchenkonzentrationen N_i auf, so folgt mit Hilfe

von (12), (13) und (14) aus (9)

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N_i}\delta T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_i}\delta p\right]\delta T + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_i}\delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_i}\delta p\right]\delta p - \frac{1}{T}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,p,N_i}\delta N_i\,\delta N_j. \tag{15}$$

Wir setzen die isotherme Kompressibilität $\varkappa$ nach (2.1.2./3) und die spezifischen Wärmekapazitäten c_p und c_V (bezogen auf 1 kg) nach (2.1.5./1) ein. Es ergibt sich zunächst

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,N_i} + \frac{T}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_i}}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2_{p,N_i},$$

d. h.

$$c_p = c_V + \frac{T}{\varkappa V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2_{p,N_i}. \tag{16}$$

Ferner berücksichtigen wir

$$(\delta V)_{N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N_i}\delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_i}\delta p. \tag{17}$$

Damit geht (15) über in

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T}\left[\frac{c_V}{T}\,\delta T^2 + \frac{1}{\varkappa V}\,\delta V^2 + \sum_{i,j}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,p}\delta N_i\,\delta N_j.\right. \tag{18}$$

Der stabile Gleichgewichtszustand des thermodynamischen Systems mit vorgegebenen Werten der Temperatur T und des Druckes p ist nach (3.3./26) durch

$$\delta^2 G > 0 \tag{19}$$

festgelegt. Bei einem aus mehreren Komponenten zusammengesetzten System folgt, wenn die Temperatur und der Druck nicht variiert werden,

$$(\delta^2 G)_{T,p} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial^2 G}{\partial N_i\,\partial N_j}\,\delta N_i\,\delta N_j. \tag{20}$$

Wegen

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{p,T} \tag{21}$$

nach (2.2./10) ergibt sich aus (20) bei feststehenden Werten der Temperatur und des Druckes

$$(\delta^2 G)_{T,p} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,p}\delta N_i\,\delta N_j. \tag{22}$$

Für ein stabiles thermodynamisches System ergibt sich daher wegen (19)

$$\sum_{i,j}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,p}\delta N_i\,\delta N_j > 0. \tag{23}$$

Die spezifische Wärmekapazität c_V bei konstantem Volumen und die isotherme Kompressibilität $\varkappa$ eines stabilen thermodynamischen Systems sind ebenfalls positive Größen. Damit folgt aus (18)

$$\boxed{\delta^2 S \leqq 0}. \tag{24}$$

Die Exzeßentropie, die Änderung der Entropie in zweiter Ordnung, ist für ein stabiles thermodynamisches System mit vorgegebenen Werten der Temperatur und des Druckes stets eine negativ definite Größe. Sie verschwindet, wenn die Schwankungen δT, δV und δN_i verschwinden.
(24) gilt für abgeschlossene und geschlossene Systeme, d. h. bei beliebigem Energieaustausch mit der Umgebung. Vorausgesetzt wird jedoch, daß kein Konvektionsstrom auftritt.
Im vorliegenden Fall ist nur $\delta T \neq 0$, und man erhält für die Exzeßentropie je Kilogramm

$$\delta^2 S = -\frac{3{,}5}{400^2} \cdot 10^2 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1} = -2{,}2 \text{ J kg}^{-1}\text{ K}^{-1}.$$

3.3.5. Entwicklungskriterium

Untersuchen Sie aus dem Verhalten der Exzeßentropie $\delta^2 S \leqq 0$ für stabile thermodynamische Systeme auf Grund der Bilanzgleichungen für die Energie und für die Masseanteile der einzelnen Komponenten das Verhalten der zeitlichen Änderung der Entropieproduktion P. Deuten Sie das Ergebnis im Hinblick auf die Bedingung für das Vorliegen eines Fließgleichgewichts. Dabei sei vorausgesetzt, daß das System im Energieaustausch mit einer zeitlich unveränderlichen Umwelt steht. Konvektion trete nicht auf.
Welche Konsequenz hat das zeitliche Anwachsen des Temperaturgradienten, wenn die Temperatur im betrachteten Punkt konstant bleibt, im System keine Reaktionen stattfinden und keine äußeren Kräfte wirksam werden?

Lösung:

Wir fassen die Änderungen der auf 1 kg bezogenen Zustandsgrößen in 3.3.4. als zeitliche Änderungen auf. Damit folgt durch Vergleich von (3.3.4./9) mit (3.3.4./18)

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right)\frac{\partial U}{\partial t} + \left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{p}{T}\right)\frac{\partial V}{\partial t} - \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{\mu_i}{T}\right)\frac{\partial N_i}{\partial t}$$
$$= -\frac{1}{T}\frac{c_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{\varkappa V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)^2 + \sum_{i,j}\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\frac{\partial N_i}{\partial t}\frac{\partial N_j}{\partial t}. \tag{1}$$

Wegen der fehlenden Konvektion ist $\boldsymbol{v} = 0$. Lokale zeitliche Ableitungen und substantielle stimmen überein:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial t}.$$

Die zeitliche Änderung der Teilchendichte kann gemäß (3.1.4./15) durch die Massebilanzgleichung ausgedrückt werden, in der die Quelldichte bei Umwandlungsprozessen durch (3.1.5./5) bestimmt ist. In der gleichen Weise wird die zeitliche Änderung der inneren Energie durch die Energiebilanzgleichung (3.1.10./5) dargestellt. Die Verknüpfung zwischen der Konzentration, der Dichte und der Teilchenzahl ist durch (3.1.4./6) bzw. (3.1.11./2) gegeben.
Damit folgt aus (1) für $\dfrac{\partial^2 S}{\partial t^2}$

$$\left(-\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right)\operatorname{div}\boldsymbol{J}_Q + \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{G_i}{T}\right)\operatorname{div}\boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} - \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{\boldsymbol{F}_i}{T}\right)\cdot \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \tag{2}$$
$$- N_\mathrm{A}\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{\mu_i}{T}\right) J_\mathrm{A} = -\frac{\varrho}{T}\frac{c_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{\varkappa V}\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)^2 + \sum_{i,j}\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\frac{\partial N_i}{\partial t}\frac{\partial N_j}{\partial t},$$

worin ϱ die Massedichte angibt. Auf der linken Seite können wir nach (3.1./24)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right)\operatorname{div}\boldsymbol{J}_Q = \operatorname{div}\left(\boldsymbol{J}_Q\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T}\right) - \boldsymbol{J}_Q \operatorname{grad}\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T} \tag{3}$$

schreiben. In der gleichen Weise kann der zweite Summand auf der linken Seite in (2) behandelt werden. Damit folgt aus (2)

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{J}_Q \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T}\right) - \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \left(\operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial t} \frac{G_i}{T} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\boldsymbol{F}_i}{T}\right) \\ &- N_\mathrm{A} J_A \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_i}{T}\right) - \operatorname{div} \left(\boldsymbol{J}_Q \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T}\right) + \sum_i \operatorname{div} \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{G_i}{T}\right) \\ &= -\frac{\varrho}{T} \frac{c_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{\varkappa V} \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)^2 + \sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \frac{\partial N_i}{\partial t} \frac{\partial N_j}{\partial t}. \end{aligned} \tag{4}$$

Nach (3.3.4./24) in Verbindung mit (3.3.4./18) ist (4) negativ definit.
Wir integrieren (4) über das Volumen V_S des thermodynamischen Systems. Dabei können die letzten beiden Summanden auf der linken Seite in (4) wegen des GAUSSschen Satzes (3.1./9) in Oberflächenintegrale umgewandelt werden. Bei zeitlich unveränderlichen Umweltbedingungen verschwinden diese:

$$\int_A \left(-\boldsymbol{J}_Q \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} + \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \frac{\partial}{\partial t} \frac{G_i}{T}\right) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{A} = 0. \tag{5}$$

Damit folgt aus (4) in Verbindung mit den Eigenschaften der Exzeßentropie nach 3.3.4.

$$\begin{aligned} \int_A \Bigg[&\boldsymbol{J}_Q \cdot \operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} - \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \left(\operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial t} \frac{G_i}{T} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\boldsymbol{F}_i}{T}\right) \\ &- N_\mathrm{A} J_A \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_i}{T}\right)\Bigg] \mathrm{d}V_\mathrm{S} \leqq 0. \end{aligned} \tag{6}$$

Nach (3.2./1) und (3.2./15) kann die Entropieproduktion P durch die generalisierten Kräfte X_j und die generalisierten Stromdichten J_j ausgedrückt werden:

$$P = \int_{V_\mathrm{S}} \sum_j X_j J_j \,\mathrm{d}V_\mathrm{S}. \tag{7}$$

Die zeitliche Änderung der Entropieproduktion läßt sich gemäß

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_J P}{\mathrm{d}t} \tag{8}$$

in zwei Summanden zerlegen mit

$$\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \int_{V_\mathrm{S}} \sum_j J_j \frac{\mathrm{d}X_j}{\mathrm{d}t} \,\mathrm{d}V_\mathrm{S}, \qquad \frac{\mathrm{d}_J P}{\mathrm{d}t} = \int_{V_\mathrm{S}} \sum_j X_j \frac{\mathrm{d}J_j}{\mathrm{d}t} \,\mathrm{d}V_\mathrm{S}. \tag{9}$$

Für den Summanden mit veränderlichen generalisierten Kräften erhält man nach (3.1./17) und (3.1./13) für $\boldsymbol{v} = 0$

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} = \int_{V_\mathrm{S}} \Bigg[&\boldsymbol{J}_Q \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{grad} \frac{1}{T}\right) - \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \left(\operatorname{grad} \frac{\partial}{\partial t} \frac{G_i}{T} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\boldsymbol{F}_i}{T}\right) \\ &- J_\mathrm{A} N_\mathrm{A} \sum_i \nu_i \frac{\partial}{\partial t} \frac{\mu_i}{T}\Bigg] \mathrm{d}V_S. \end{aligned} \tag{10}$$

Aus dem Vergleich von (6) und (10) ergibt sich

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}_X P}{\mathrm{d}t} \leqq 0} \qquad \textbf{Entwicklungskriterium.} \tag{11}$$

Im vorliegenden Fall

$$\boldsymbol{F}_i = 0, \qquad J_\mathrm{A} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{T^2}\,\mathrm{grad}\, T > 0$$

erhält man aus (10) für $V_\mathrm{S} \to 0$

$$\boldsymbol{J}_Q \cdot \frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{grad}\,\frac{1}{T} \leqq \sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} \cdot \mathrm{grad}\,\frac{\partial \frac{G_i}{T}}{\partial t},$$

d. h. eine Aussage über das Verhältnis zwischen Wärme- und Diffusionsstrom.
Für $\mathrm{d}_X P < 0$ verändert sich der Fluß des Systems. Notwendige Bedingung für das Vorliegen eines **Fließgleichgewichts**, d. h. von stabilen stationären Zuständen, ist daher

$$\boxed{\mathrm{d}_X P = 0}\,. \tag{12}$$

3.3.6. Selbstreproduktion der Biomoleküle

Die Prozesse, die zur **Entstehung des Lebens** führen, können in die folgenden Abschnitte unterteilt werden:
Bildung der **Nukleotide** und der **Aminosäuren**, Polymerisation dieser Bausteine zu Polynukleotiden und Polypeptiden, Entwicklung von sich selbst reproduzierenden Einheiten mit den Eigenschaften der **Selektivität** und der **Mutabilität**, Bildung von Zellen, Entwicklung der Arten aus Einzellern.
Von Interesse ist besonders die Bildung und Höherentwicklung **sich selbst reproduzierender Moleküle.**
Die entstehenden Arten von Makromolekülen besitzen bei ihrer Reproduktion die Eigenschaft des Stoffwechsels. Infolgedessen sind der Rohstoffgehalt und damit auch die Anzahl der Individuen begrenzt. Diese stehen untereinander im Konkurrenzkampf, der durch parallel zueinander ablaufende Reaktionen gekennzeichnet ist (vgl. A 3.3.7.). Sie heißen **Konkurrenzreaktionen.**
Bei der Darstellung der Konkurrenzreaktionen sind die sich herausbildenden Kreisläufe der Rohstoffumsetzung und die unterschiedliche Resistenz der Arten gegenüber schädlichen Einflüssen durch die Umwelt und durch fremde Individuen zu berücksichtigen. Hierzu gebildete Modelle erfordern bei der Lösung der Gleichungen und bei der Auswertung der Ergebnisse den Einsatz maschineller Rechenanlagen.
Im Ergebnis der Untersuchungen folgt, daß von den konkurrierenden Arten sich diejenige durchsetzt, die unter den bestehenden Verhältnissen die größte Wachstumsrate ihrer Bevölkerung besitzt. In diesem **Selektionsverhalten** kommt die **Darwinsche Entwicklungstheorie** von der Höherentwicklung der Arten zum Ausdruck.
Die Vermehrung eines Biopolymers erfolgt durch Kopierung. Als Folge von Quanteneffekten und thermischen Schwankungen können dabei geringe Unterschiede zwischen dem Original und seiner Kopie auftreten. Die neue Struktur und die damit verbundenen Eigenschaften pflanzen sich weiter fort. Dieser Prozeß wird als Mutation bezeichnet. Durch die **Mutation** können neue Arten gebildet werden, die mit den bestehenden in Konkurrenz treten. Das Auftreten der neuen Art stellt eine Störung des bestehenden thermodynamischen Zustandes dar. Ist die neue Art den bestehenden überlegen, so gilt bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur, wenn keine Konvektionsströme auftreten, für die Entropieproduktion

$$\mathrm{d}_X P < 0 .$$

Infolgedessen wird der bestehende Selektionszustand beseitigt. Im Falle

$$\mathrm{d}_X P > 0$$

klingen die Schwankungen dagegen ab. Der bestehende Zustand erweist sich gegenüber den auftretenden Störungen als stabil. Die neugebildete Art kann sich nicht durchsetzen und stirbt wieder aus.
Nach der Theorie von **Eigen** (1971) ist am Anfang des Prozesses der **Bildung von Biomolekülen**, die sich selbst reproduzieren, ein Chaos von Molekülen vorhanden. Ausgangsstoffe sind **Nukleinsäuren**, insbesondere Desoxiribonukleinsäuren (DNS) und Eiweiße bzw. Proteide. Die DNS sind Polynukleotide mit der Struktur nach Bild 3.3.8. Sie setzen sich gemäß

$$2(\lambda_1 \mathrm{A} + \lambda_2 \mathrm{C} + \lambda_3 \mathrm{G} + \lambda_4 \mathrm{T}) \rightarrow \mathrm{DNS}$$

aus Doppelsträngen mit $\lambda = 4$ Nukleotiden A, C, G, T (Adenin, Cytosin, Guanin, Thymin) zusammen. Eiweiße sind Polypeptide, die sich aus $\lambda = 20$ Aminosäuren A_i gemäß

$$\sum_i \lambda_i \mathrm{A}_i \rightarrow \text{Eiweiß}$$

zusammensetzen. **Informationsträger der Erbanlagen** sind die Polynukleotide.

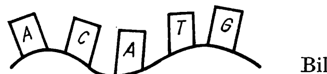


Bild 3.3.8. Polynukleotid

Berechnen Sie die mit dem statistischen Gewicht W der Verteilung identische Informationskapazität und den mit der Informationsentropie I identischen Informationsinhalt für ein Polynukleotid und für ein Protein. Für beide werde eine Länge von 10^3 Monomeren angenommen. Geben Sie auf Grund der numerischen Ergebnisse eine qualitative Begründung dafür, daß die Bedingungen des Selektionsmechanismus für die Schaffung lebensfähiger Strukturen weder von der Nukleinsäure noch vom Protein allein erbracht werden. Bestimmen Sie die noch zulässige Fehlerquote beim Einbau eines Monomers in die Kette des Biomoleküls der Länge $\nu = 1000$, wenn die Wahrscheinlichkeit für eine fehlerfreie Kopie 99% beträgt.

Lösung:

Die Informationskapazität W gibt die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten an, die λ Elemente mit Wiederholungen in der Kette der Länge ν anzuordnen:

$$\underset{(1)}{a_1}, \underset{(2)}{a_2}, \underset{(3)}{a_3}, \underset{(4)}{a_1}, \ldots, \underset{(\nu)}{a_4}; \qquad \underset{(1)}{a_2}, \underset{(2)}{a_1}, \underset{(3)}{a_3}, \ldots, \underset{(\nu)}{a_2}; \quad \text{usw.}$$

Diese Anzahl ist gleich der Anzahl der Variationen mit Wiederholung von λ Elementen zur ν-ten Klasse:

$$W = \lambda^\nu . \tag{1}$$

Als Informationsentropie oder -inhalt wird die Größe

$$I = K \ln W \tag{2}$$

mit

$$K = \frac{1}{\ln 2} \tag{3}$$

definiert.
Durch Einsetzen von (1) und (3) in (2) folgt

$$I = \frac{\nu \ln \lambda}{\ln 2} . \tag{4}$$

Bei der Kopierung der Kette können Fehler durch Verwechslung eines Kettengliedes, durch zu viel oder zu wenig Kettenglieder auftreten. q bezeichne die Wahrscheinlichkeit für den Einbau des richtigen Gliedes entsprechend der Vorlage. Die Fehlerquote beim Einbau eines Gliedes ist also $1 - q$.
Man kann voraussetzen, daß q nur wenig kleiner als eins ist, so daß sich für die Fehlerquote $1 - q$ nur ein sehr kleiner Wert ergibt. Als Wahrscheinlichkeit P für die korrekte Ausführung der Kopie erhält man daraus bei einer Kette aus ν Gliedern

$$P = q^{\nu}. \tag{5}$$

Da q nur wenig von 1 abweicht, setzen wir anstelle q

$$q = 1 - (1 - q)$$

in (5) ein und erhalten damit für $1 - q \ll 1$, $\nu(1 - q) \ll 1$

$$P = [1 - (1 - q)]^{\nu} = 1 - \nu(1 - q). \tag{6}$$

Mit den vorgegebenen Zahlen folgt aus (1) und (4) für das Polynukleotid

$$W = 4^{1000} = 1 \cdot 10^{602},$$

$$I = \frac{1000 \cdot \ln 4}{\ln 2} = 2000.$$

Für das Protein, das aus 20 Typen besteht, ergibt sich aus (1) und (4)

$$W = 20^{1000} = 10^{1301},$$

$$I = \frac{1000 \ln 20}{\ln 2} = 4322.$$

Wie daraus hervorgeht, bedingt die Auswahl von 20 Typen bei den Proteinen gegenüber nur 4 Typen bei den Nukleinsäuren eine außerordentliche Vergrößerung der Informationskapazität. Sie ist im vorliegenden Fall um einen Faktor 10^{699} vergrößert.
Aus (6) folgt für die zulässige Fehlerquote

$$1 - q = \frac{1 - P}{\nu}, \tag{7}$$

mit den vorgegebenen Zahlen

$$1 - q = \frac{1 - 0{,}99}{1000} = 10^{-5}.$$

Bei einer Fehlerquote im Größenordnungsbereich $10^{-5} \cdots 10^{-4}$ wird für Kettenlängen von 10^6 ab die Wahrscheinlichkeit einer fehlerfreien Kopie verschwindend klein. Mit zunehmender Kettenlänge wächst auch die Wahrscheinlichkeit von Fehlern, die zu einer Herabsetzung des Durchsetzungsvermögens im Selektionskampf führen. Hierdurch wird die Kettenlänge bei Polynukleotiden auf etwa 10^8, bei Polypeptiden auf etwa 10^5 begrenzt. Wegen der Auswahl unter zwanzig Typen ist die Fehlerquote bei Polypeptiden größer als bei Polynukleotiden mit nur vier Typen.
Nukleinsäuren und Proteide können sich zwar nach einem quasilinearen Reaktionsmechanismus reproduzieren. Sie sind jedoch allein nicht fähig, sich veränderlichen Umweltbedingungen anzupassen und unter den konkurrierenden Sequenzen durchzusetzen. DNS-Moleküle allein vermehren sich durch Auflösen der Doppelstränge und Kopieren jeden Stranges. Ihre Informationskapazität, bezogen auf die Kettenlänge, reicht nicht aus, genügend Informationen zur Kodierung selektionsbegünstigender Funktionen reproduzierbar anzusammeln. Dagegen ist der Informationsgehalt der Proteide für die Selektion zu groß. Sie können sich von Vernetzungen durch parasitäre Kopplung nicht befreien. Die Wahrscheinlichkeit sich begünstigender Mutationen ist daher zu klein.

Ein System aus Nukleinsäuren und Proteiden kann den funktionellen Vorteil jeder Stoffklasse, die weitgehend fehlerfreie Reproduzierbarkeit eines Informationszustandes der Nukleine und die große funktionelle Kapazität der Proteide, in sich vereinigen. Der aus der nichtlinearen Kopplung zwischen Nukleinsäuren und Proteiden resultierende Reaktionszyklus zeigt die Eigenschaften eines lebenden Systems und ist für die weitere Evolution bis zur lebenden Zelle offen.

A Aufgaben

A 3.3.1. Stellen Sie die Gleichgewichtsbedingungen für ein offenes System mit konstanter Zusammensetzung der Komponenten auf, wenn Entropie und Druck festgelegt sind.

A 3.3.2. Bestimmen Sie die LJAPUNOW-Funktion für ein offenes System mit konstanter Zusammensetzung der Komponenten, wenn Temperatur und Volumen vorgegeben sind.

A 3.3.3. Welche thermodynamische Funktion ist zu optimieren, wenn die Entropie und das Volumen für ein offenes System festgelegt sind? Wie lauten die Optimierungsbedingungen?

A 3.3.4. Bei einem Laser kann Besetzungsumkehr nur im Fließgleichgewicht durch optisches Pumpen aufrechterhalten werden. Es besteht dagegen kein statisches Gleichgewicht, was in der danach berechneten Temperatur zum Ausdruck kommt. Berechnen Sie unter der Voraussetzung einer GIBBSschen Energieverteilung die Temperatur, wenn die Anzahl der Atome im angeregten Zustand das Doppelte der Anzahl der Atome im Grundzustand beträgt und die Energiedifferenz $W_2 - W_1$ gleich einem Elektronenvolt ist.

A 3.3.5. Stellen Sie die Formel für die elektrische Feldstärke im Resonatorraum des Lasers auf, wenn die lineare LANGEVIN-Gleichung zugrunde gelegt wird. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Wachstum $\dot{E}$ und der Stabilität des Fließgleichgewichts im Zustand der konventionellen Lichtquelle?

A 3.3.6. Stellen Sie die Differentialgleichung für große Schwankungen des stabilen Zustandes beim LOTKA-VOLTERRA-Prozeß nach (3.3.2./10) und (3.3.2./11) auf.

A 3.3.7. Für die Untersuchung des Evolutionsverhaltens von Laserwellen, von Verbindungen bei parallel zueinander ablaufenden chemischen Reaktionen und von Makromolekülen bei Konkurrenzreaktionen werden die folgenden autokatalytischen Reaktionen untersucht: Beim Zusammentreffen eines Teilchens X_i mit einem Teilchen A wird ein weiteres Teilchen X_i gebildet, das Teilchen A verschwindet. Dieser Prozeß vollzieht sich mit dem Entwicklungskoeffizienten k_{iA}. Trifft ein Teilchen X_i auf ein Teilchen B, so wird es vernichtet. Für diesen Prozeß gilt der Entwicklungskoeffizient k_{iB}. Die Anzahl der Moleküle A im Reaktorraum ist begrenzt.
Stellen Sie die Reaktionsgleichungen und die Differentialgleichungen auf. Entwickeln Sie daraus ein **Selektionsmodell** zur Bestimmung der bei den Konkurrenzreaktionen sich durchsetzenden Komponente. Lösen Sie die Gleichungen bei unbegrenztem Vorrat A.

A 3.3.8. Führen Sie die Oszillatorgleichung

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = F(x, t)$$

auf ein System zweier Gleichungen erster Ordnung zurück.

A 3.3.9. In einem System von Molekülen werde durch äußere Einwirkung in der Zeiteinheit ein bestimmter Anteil in den Anregungszustand versetzt. Die Rückkehr eines angeregten Teilchens in den Grundzustand erfolge durch Zusammenstoß dieses Teilchens mit zwei Teilchen im Grundzustand (Dreierstoß). Stellen Sie das Gleichungssystem für diesen Prozeß auf.

A 3.3.10. Ein Stoff X reagiert unter Mitwirkung eines Katalysators K zu einem Komplex XK. Durch Dreierstoß mit zwei Teilchen X wird der Komplex wieder abgebaut. Stellen Sie das System der Differentialgleichungen auf.

A 3.3.11. Berechnen Sie die Exzeßentropie für einen Stoff mit der Dichte 2,5 kg m^{-3} und der Kompressibilität $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Pa^{-1} bei 300 K, wenn das spezifische Volumen um $\pm 0{,}0\,1 m^3 kg^{-1}$ schwankt.

A 3.3.12. In welche Form geht das Entwicklungskriterium

$$\frac{d_X P}{dt} \leqq 0$$

für Prozesse nahe dem statischen Gleichgewicht über?

A 3.3.13. Berechnen Sie die Informationskapazität und den Informationsinhalt eines Polypeptids der Kettenlänge 10^6.

A 3.3.14. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit für die fehlerfreie Reproduktion eines Polypeptids und eines Polynukleids der Kettenlänge 10^6, wenn die Fehlerquote bei der Kopierung eines Monomers für das Polynukleid 10^{-3}, für das Polypeptid $5 \cdot 10^{-3}$ beträgt?

A 3.3.15. Nach SHANNON ist die maximale Übertragungsgeschwindigkeit v_{max} (gemessen in Symbolen je Sekunde) durch einen Übertragungskanal der Kapazität C (Typen je Sekunde) gleich

$$v_{max} = \frac{C}{I},$$

wobei I den maximalen Informationsinhalt nach (3.3.6./4) der aus λ Typen mit der größten Wortlänge ν gebildeten Symbole angibt. Die tatsächliche Übertragungsgeschwindigkeit

$$v_{ist} = \frac{C}{I_{ist}} = \frac{C}{I} - \varepsilon$$

ist geringer. Darin gibt I_{ist} den tatsächlichen Informationsinhalt der **Nachrichtenquelle** auf Grund der unterschiedlichen Wortlängen und der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit der Typen an. Aus der Forderung, den Übertragungsaufwand je Informationseinheit zu einem Minimum zu machen, folgt, daß die Abweichung ε bzw. εI ein Minimum werden muß. Vergleichen Sie diese Forderung mit der thermodynamischen Stabilitätsforderung bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur und leiten Sie daraus die Analogie der informationstheoretischen zu den thermodynamischen Größen ab. Dabei sind Informationsinhalt und Entropie gleichzusetzen. Welche Analogiegröße ergibt sich für die Temperatur?

A 3.3.16. Welche Stabilitätsbedingung ergibt sich aus der Eigenschaft $\delta^2 S \leqq 0$ der Exzeßentropie?

4. Wärmeleitung

4.1. Die Wärmeleitungsgleichung in einem ruhenden System ohne Quellen

E Einführung

Aufstellen der Wärmeleitungsgleichung

In einem thermodynamischen System ohne Energiequellen wird die zeitliche Änderung der inneren Energie allein durch die Divergenz der Energieströmung verursacht. Für die innere Energie ergibt sich daraus die Gleichung (s. (3.1.10./1))

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho U = -\mathrm{div}\, \boldsymbol{J}_U . \tag{1}$$

Darin kennzeichnet $\boldsymbol{J}_U$ die Stromdichte der inneren Energie U, ϱ die Dichte der Masse. Es wird ein System mit konstanter Massedichte vorausgesetzt. Für dieses kann man schreiben (vgl. 1.2.)

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho U = \varrho \frac{\partial U}{\partial t} = \varrho \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial t} = \varrho c_V \frac{\partial T}{\partial t} . \tag{2}$$

Die innere Energie U und die spezifische Wärmekapazität c_V sind dabei auf die Einheit der Masse (1 kg) bezogen.
Für die Stromdichte $\boldsymbol{J}_U = \boldsymbol{J}_Q$ der thermischen Energie wird der FOURIERsche Ansatz (vgl. 3.2.) eingesetzt

$$\boldsymbol{J}_Q = -\lambda\, \mathrm{grad}\, T , \tag{3}$$

worin λ die Wärmeleitfähigkeit in kJ h^{-1} m^{-1} K^{-1} bedeutet. Setzt man (2) und (3) in die Bilanzgleichung (1) ein, so erhält man bei räumlich konstanter Wärmeleitfähigkeit

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\varrho c_V}\, \mathrm{div}\, \mathrm{grad}\, T . \tag{4}$$

Der Koeffizient

$$a = \frac{\lambda}{\varrho c_V} \tag{5}$$

(Maßeinheit $m^2\,h^{-1}$ bzw. $m^2\,s^{-1}$) heißt **Temperaturleitfähigkeit.** div grad ist mit dem Laplace-Operator $\triangle$ identisch und in Cartesischen Koordinaten gleich

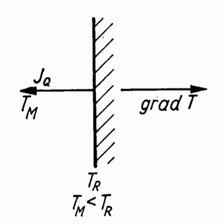
$$\triangle = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{6}$$

Damit folgt aus (4) die **Wärmeleitungsgleichung**

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = a\,\triangle T}. \tag{7}$$

Anfangs- und Randbedingungen

Zur konkreten Problemstellung gehört neben der Formulierung der Differentialgleichung die Definition der Anfangs- und der Randbedingungen. Die **Anfangsbedingungen** geben die Temperaturverteilung zur Zeit $t = 0$ im gesamten betrachteten Gebiet wieder. Durch die **Randbedingungen** kann entweder die Temperatur $T(\boldsymbol{r}, t)$ oder der Energiestrom, d. h. nach (3) der Gradient der Temperatur, für die Begrenzung des Körpers festgelegt werden. Diese Bedingungen heißen **Randbedingungen erster bzw. zweiter Art.** In vielen Fällen steht die Körperoberfläche mit einem anderen Medium in Kontakt, wobei Wärmeenergie übertragen wird.



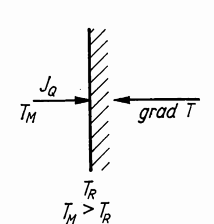


Bild 4.1.1. Wärmeübergang

Bezeichnet T_R die Temperatur am Rand des untersuchten Körpers, T_M die des umgebenden Mediums, so ist die Dichte des aus dem Körper herausfließenden Wärmestromes (vgl. Bild 4.1.1)

$$J_Q = \alpha(T_R - T_M). \tag{8}$$

Die Größe α heißt **Wärmeübergangskoeffizient.** Er gibt die Wärmestromdichte, bezogen auf ein Kelvin Temperaturdifferenz, an, hat also die Maßeinheit $kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}$ (s. 4.2.).

Drückt man den Energiestrom am Rand durch den FOURIERschen Ansatz (3) aus, so ergibt sich aus (8)

$$-(\text{grad } T)_R = \frac{\alpha}{\lambda}(T_R - T_M). \tag{9}$$

Bedingungsgleichungen dieser Form, in denen die unbekannte Funktion mit ihrer Ableitung verknüpft ist, heißen **Randbedingungen dritter Art.**

Beispiel 4.1.1. **Wärmeübergangskoeffizient und Temperaturgradient**

Der Wärmeübergangskoeffizient bei der Strömung von Wasser an einer ebenen Wand betrage $\alpha = 6 \text{ kJ m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Zwischen der Umgebung und der Wand bestehe die Temperaturdifferenz $T_M - T_R = 20$ K. Für die Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Körpers sei $\lambda = 2 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zu setzen. Als Betrag des Temperaturgradienten an der Wand folgt daraus nach (9)

$$(\text{grad } T)_R = \frac{6 \cdot 10^3 \cdot 20}{2} \text{ K m}^{-1} = 600 \text{ K cm}^{-1}.$$

grad T weist in das Medium hinein, wenn die Körpertemperatur über der Temperatur des umgebenden Mediums liegt. Der Gradient weist aus dem Medium heraus, wenn dieses auf den Körper Wärme überträgt.

P Probleme

4.1.1. Temperaturwellen

Untersucht wird die Temperaturverteilung in einem ausgedehnten Körper, wenn an dessen Oberfläche eine periodisch schwankende Temperatur herrscht.
Bestimmen Sie aus der Lösung der Wärmeleitungsgleichung die Temperaturwellen unter der Erdoberfläche (Temperaturleitfähigkeit $a = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), wenn tägliche Schwankungen von 20 K, jährliche von 40 K angenommen werden. Wie groß sind die Schwankungen in 3 m Tiefe? Wann treten Maxima auf?

Lösung:

Wir idealisieren die Erde durch die Halbebene $z > 0$. Die Erdoberfläche ist durch $z = 0$ gekennzeichnet (vgl. Bild 4.1.2). Es tritt somit nur eine Abhängigkeit der Temperatur T von der Tiefe z und von der Zeit t auf. Dementsprechend lautet die Wärmeleitungsgleichung (4.1./7)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \tag{1}$$

Die Temperatur im Inneren des Halbraumes wird durch die Temperatur an der Oberfläche $z = 0$ bestimmt; es liegt eine Randbedingung erster Art vor. Wir rechnen die Zeit von dem

Bild 4.1.2. Erde als Halbraum

Augenblick an, zu dem an der Oberfläche das Temperaturmaximum auftritt, und erhalten

$$T(0, t) = T_0 \cos \omega t \tag{2}$$

mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{2\pi}{\tau}. \tag{3}$$

τ gibt die Periodendauer an.
Mit Hilfe des Separationsansatzes

$$T(z, t) = T_1(z)\, T_2(t) \tag{4}$$

ergibt sich aus (1)

$$T_1(z)\, \frac{\partial T_2(t)}{\partial t} = a T_2(t)\, \frac{\partial^2 T_1(z)}{\partial z^2}$$

bzw.

$$\frac{1}{T_2(t)}\, \frac{\partial T_2(t)}{\partial t} = \frac{a}{T_1(z)}\, \frac{\partial^2 T_1(z)}{\partial z^2}. \tag{5}$$

Links tritt nur die unabhängige Variable t, rechts nur die unabhängige Variable z auf. Das ist nur möglich, wenn beide Seiten der Gleichung (5) gleich einer Konstanten sind:

$$\frac{\partial^2 T_1(z)}{\partial z^2} = \frac{C}{a}\, T_1(z), \tag{6}$$

$$\frac{\partial T_2(t)}{\partial t} = C T_2(t). \tag{7}$$

Als Lösung dieser beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen erhält man durch e-Ansatz

$$T_1(z) = \exp\left(\sqrt{\frac{C}{a}}\, z\right), \tag{8}$$

$$T_2(t) = \exp\,(Ct). \tag{9}$$

Fügt man einen konstanten Faktor T_0 hinzu, so folgt

$$T(z, t) = T_0 \exp\left(Ct + \sqrt{\frac{C}{a}}\, z\right). \tag{10}$$

Die Randbedingung (2) geht damit über in

$$\exp\,(Ct) = \cos \omega t. \tag{11}$$

In einer komplexen Lösungsfunktion der reellen Differentialgleichung (1) sind sowohl der Real- als auch der Imaginärteil Lösungsfunktionen. Wir setzen daher

$$C = \mathrm{i}\omega \tag{12}$$

und schreiben

$$T(z, t) = \mathrm{Re}\left(T_0 \exp\left[\mathrm{i}\omega t \pm \sqrt{\frac{\mathrm{i}\omega}{a}}\, z\right]\right). \tag{13}$$

Hierfür erhalten wir

$$T(z, t) = T_0 \exp\left(\pm \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\, z\right) \cos\left(\omega t \pm \sqrt{\frac{\omega}{2a}}\, z\right). \tag{14}$$

Mit zunehmender Eindringtiefe darf die Temperatur nicht unbegrenzt wachsen. In (14) ist daher das untere Vorzeichen zu wählen. Ersetzen wir die Kreisfrequenz durch die Periodendauer, so folgt endgültig

$$T(z, t) = T_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\pi}{\tau a}}\, z\right) \cos\left(\frac{2\pi t}{\tau} - \sqrt{\frac{\pi}{\tau a}}\, z\right). \tag{15}$$

Die Schwankung an der Erdoberfläche beträgt $2T_0$. Durch die Exponentialfunktion wird die Abnahme der Amplitude T_0 mit zunehmender Eindringtiefe gekennzeichnet. Diese Abnahme erfolgt um so stärker, je kleiner die Periodendauer τ und die Temperaturleitfähigkeit a sind. Die täglichen Temperaturschwankungen wirken sich daher nur in den oberen Schichten aus, während die jährlichen tiefer gehen. Für unterschiedliche Perioden τ_1 und τ_2 erhält man im Falle übereinstimmender Temperaturleitfähigkeiten a gleiche relative Amplituden für

$$\sqrt{\frac{1}{\tau_1}}\, z_1 = \sqrt{\frac{1}{\tau_2}}\, z_2 \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\frac{z_1}{z_2} = \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_2}}}\,. \tag{16}$$

Das Verhältnis der Eindringtiefen hängt somit nur von den Perioden ab und ist unabhängig von der Größe der Schwankung und von den Materialkonstanten.
Als Verhältnis der Eindringtiefen zwischen jährlicher und täglicher Schwankung folgt

$$\frac{z_1}{z_2} = \sqrt{\frac{365}{1}} = 19{,}1.$$

Die Eindringtiefe z_1 der jährlichen Temperaturschwankungen beträgt rund das Zwanzigfache der täglichen Schwankungen.
Die Temperaturwellen erreichen die Tiefe z mit einer Zeitverzögerung Δt, d. h., das Maximum der Temperaturwelle wird bei z nicht wie an der Oberfläche zur Zeit $t = 0$, sondern verzögert zur Zeit $t = \Delta t$ angenommen. Schreibt man das Argument der Kosinusfunktion in der Form $\frac{2\pi}{\tau}(t - \Delta t)$, so folgt für diese Verzögerung aus (15)

$$\Delta t = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau}{\pi a}}\, z. \tag{17}$$

Mit den zugrunde liegenden Zahlen ergibt sich aus (15) für die Amplitudenabnahme in 3 m Tiefe bei den jährlichen Schwankungen

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\text{jährl.}3\text{m}} = \exp\left(-\sqrt{\frac{\pi}{365 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 6 \cdot 10^{-7}}}\, 3\right) = 0{,}2945,$$

d. h. eine Schwankung von nur noch 11,8 K gegenüber 40 K an der Erdoberfläche. Bei den täglichen Schwankungen erhält man in 3 m Tiefe

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)_{\text{tägl.}3\text{m}} = \left(\frac{T}{T_0}\right)_{\text{jährl.}3\text{m}} \exp\left(-\sqrt{365}\right) = 1{,}5 \cdot 10^{-9}.$$

Diese sind nicht mehr feststellbar.
Das Maximum der jährlichen Schwankungen tritt nach (17) in 3 m Tiefe mit der Zeitverschiebung

$$\Delta t = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{365 \cdot 24 \cdot 3600}{\pi \cdot 6 \cdot 10^{-7}}}\ \text{s} = 23\ \text{d}\ 16\ \text{h}$$

auf.

4.1.2. Zeitlicher Ausgleich der Temperatur in einem Stab

Ein unendlich langer Stab mit der Temperaturleitfähigkeit $a = 0{,}001\ \mathrm{m^2\,h^{-1}}$ hat die Temperaturverteilung nach Bild 4.1.3. Im vorliegenden Fall seien die Temperaturgrenzen 0 °C und 100 °C, l sei gleich 1 cm. Berechnen Sie den Temperaturausgleich speziell in der Mitte bei $z = 0$ und weit entfernt bei $z = 100l$ nach 12 Minuten.

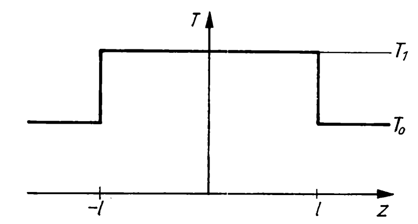


Bild 4.1.3. Anfangsverteilung der Temperatur in einem Stab

Lösung:

Es liegt ein eindimensionales räumliches Problem vor. Die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{1}$$

wird durch den Ansatz

$$T(z, t) = C \exp(\alpha t + \beta x) \tag{2}$$

gelöst. Durch Einsetzen von (2) in (1) ergibt sich

$$\alpha = a\beta^2. \tag{3}$$

Lösungen mit verschiedenen Werten α überlagern sich durch Summierung bzw. Integration. Dementsprechend schreiben wir unter Berücksichtigung von (3) und (2)

$$T(z, t) = \sum_i C_i \exp(a\beta_i^2 t + \beta_i z) \tag{4}$$

bzw.

$$T(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(\beta) \exp(a\beta^2 t + \beta z)\,\mathrm{d}\beta. \tag{4a}$$

Die Gleichung (4a) kann für $t = 0$ als Fourier-Integral

$$f(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\omega) \exp(\mathrm{i}\omega z)\,\mathrm{d}\omega \tag{5}$$

aufgefaßt werden, wenn man

$$\beta = \mathrm{i}\omega, \qquad \mathrm{d}\beta = \mathrm{i}\,\mathrm{d}\omega, \qquad \mathrm{i}C(\mathrm{i}\omega) = \tilde{f}(\omega) \tag{6}$$

setzt. Durch die Umkehr-Transformation

$$\tilde{f}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(z') \exp(-\mathrm{i}\omega z')\,\mathrm{d}z' \tag{7}$$

folgt aus (4) und (5)

$$C(\beta) = -\frac{\mathrm{i}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T(z', 0) \exp(-\beta z')\, \mathrm{d}z'. \tag{8}$$

Wir setzen (8) in (4) ein und erhalten damit, wenn wir β gemäß (7) durch ω ersetzen,

$$T(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} T(z', 0) \exp(-a\omega^2 t) \exp[-\mathrm{i}\omega(z' - z)]\, \mathrm{d}\omega\, \mathrm{d}z'. \tag{9}$$

Die Temperatur zur Zeit t ist damit in Abhängigkeit von der Anfangsverteilung festgelegt. Für das innere Integral erhält man auf Grund der Umformung

$$a\omega^2 t + \mathrm{i}\omega(z' - z) = \frac{(z' - z)^2}{4at} + at\left(\omega + \mathrm{i}\,\frac{z' - z}{2at}\right)^2 \tag{10}$$

und unter Verwendung der Integralformel

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2)\, \mathrm{d}x = \sqrt{\pi} \tag{11}$$

die Beziehung

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a\omega^2 t - \mathrm{i}\omega(z' - z)]\, \mathrm{d}\omega = \sqrt{\frac{\pi}{at}} \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4at}\right]. \tag{12}$$

Damit folgt aus (9) als Lösung des vorliegenden Anfangsproblems der Wärmeleitungsgleichung

$$T(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi a t}} \int_{-\infty}^{\infty} T(z', 0) \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4at}\right] \mathrm{d}z'. \tag{13}$$

Die Wärmeleitungsgleichung beschreibt den Temperaturausgleich unabhängig vom Nullpunkt der Temperaturskale. Wir können daher allgemein mit $T(z, t)$ die Temperaturdifferenz gegen den tiefsten Wert T_0 kennzeichnen.
Die Anfangsverteilung ist durch

$$T(z', 0) = \begin{cases} T_1 & -l \leqq z \leqq l \\ 0 & |z| > l \end{cases} \tag{14}$$

festgelegt. (13) geht damit über in

$$T(z, t) = \frac{T_1}{\sqrt{4\pi a t}} \int_{-l}^{l} \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4at}\right] \mathrm{d}z'. \tag{15}$$

Durch die Substitution

$$x = \frac{z' - z}{\sqrt{2at}} \tag{16}$$

folgt aus (15)

$$T(z, t) = \frac{T_1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\frac{l+t}{\sqrt{2az}}}^{\frac{l-z}{\sqrt{2at}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \mathrm{d}x. \tag{17}$$

Unter Verwendung der GAUSSschen Fehlerfunktion

$$\Phi(y) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx \tag{18}$$

ergibt sich aus (17) und unter Berücksichtigung der Beziehung $\Phi(y) = -\Phi(-y)$

$$T(z, t) = \frac{T_1}{2} \left[\Phi\left(\frac{l - z}{\sqrt{2at}}\right) + \Phi\left(\frac{l + z}{\sqrt{2at}}\right)\right]. \tag{19}$$

Mit den vorgegebenen Werten folgt für $z = 0$ zur Zeit $t = 0{,}2$ h nach [7]

$$T(0; 0{,}2) = 100\Phi\left(\frac{0{,}01}{\sqrt{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}2}}\right) = 100\Phi(0{,}5) = 100 \cdot 0{,}3829 \text{ K} = 38{,}29 \text{ K}.$$

Für $z = 100l$, $t = 0{,}2$ h erhält man

$$T(1; 0{,}2) = 50[\Phi(-49{,}5) + \Phi(50{,}5)] \text{ K} = 50[-\Phi(49{,}5) + \Phi(50{,}5)] \text{ K}.$$

Wendet man die asymptotische Darstellung für große Werte x an,

$$\Phi(x) \approx 1 - \frac{\exp(-x^2/2)}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^3} + \cdots\right), \tag{20}$$

so folgt für $\Phi(50{,}5) - \Phi(49{,}5)$ ein vernachlässigbar kleiner Wert, d. h., $T(1; 0{,}2)$ kann gleich Null gesetzt werden.
Im Ergebnis der Rechnung erhält man für den Temperaturausgleich im unendlich ausgedehnten Stab bei kastenförmiger Anfangsverteilung die Kurven nach Bild 4.1.4.

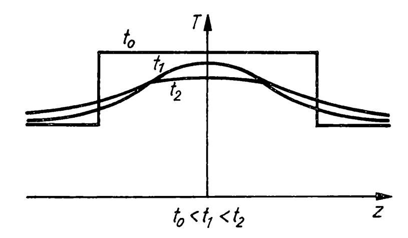


Bild 4.1.4. Temperaturausgleich in einem Stab mit kastenförmiger Anfangsverteilung

4.1.3. Temperaturausgleich zwischen zwei Stäben

Zwei unendlich lange Stäbe aus Kupfer, deren Temperaturen 400 °C und 200 °C betragen, stehen bei $z = 0$ in Kontakt (s. Bild 4.1.5). Berechnen Sie den Temperaturausgleich. Die Temperaturleitfähigkeit beträgt $a = 0{,}4 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$. Wie groß ist die Temperatur im Abstand 5 cm vom Kontaktpunkt nach drei Minuten?

Lösung:

Nach (4.1.2./13) ist die Temperatur in Abhängigkeit von der Anfangsverteilung durch

$$T(z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi at}} \int_{-\infty}^{\infty} T(z', 0) \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4at}\right] dz' \tag{1}$$

bestimmt. Im vorliegenden Fall identifizieren wir $T(z', t)$ und $T(z, t)$ mit dem Temperaturunterschied gegenüber der Anfangsverteilung im linken Stab. Es ist also

$$T(z', t) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad z' < 0, \\ \dfrac{T_0}{2} & \text{für} \quad z' = 0, \\ T_0 = T_2 - T_1 & \text{für} \quad z' > 0. \end{cases} \tag{2}$$

Durch Einsetzen von (2) in (1) ergibt sich

$$T(z, t) = \frac{T_0}{\sqrt{4\pi a t}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(z' - z)^2}{4at}\right] \mathrm{d}z'. \tag{3}$$

Wir transformieren

$$x = \frac{z' - z}{\sqrt{2at}} \tag{4}$$

und erhalten damit

$$T(z, t) = \frac{T_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{-z}{\sqrt{2at}}}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \mathrm{d}x. \tag{5}$$

Mit Hilfe der GAUSSschen Fehlerfunktion nach (4.1.2./18) ergibt sich daraus wegen $\Phi(\infty) = 1$, $\Phi(-x) = -\Phi(x)$

$$T(z, t) = \frac{T_0}{2}\left[1 + \Phi\left(\frac{z}{\sqrt{2at}}\right)\right]. \tag{6}$$

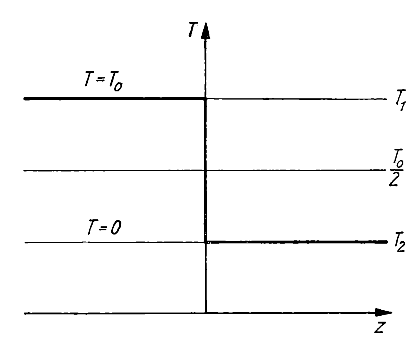


Bild 4.1.5. Anfangsverteilung bei der Berührung zweier Stäbe

Speziell für $z = \pm 0{,}1$ m, $t = 0{,}05$ folgt

$$\frac{z}{\sqrt{2at}} = \frac{\pm 0{,}05}{\sqrt{2 \cdot 0{,}4 \cdot 0{,}05}} = \pm 0{,}25, \qquad \Phi\left(\frac{z}{\sqrt{2at}}\right) = \pm 0{,}1974,$$

$$T(\pm 0{,}05 \text{ m}, 0{,}05 \text{ h}) = \frac{200}{2}(1 \pm 0{,}1974) = \begin{cases} 119{,}74 \text{ K} \\ 80{,}26 \text{ K} \end{cases}.$$

Die Temperatur beträgt somit rechts 319,74 °C, links 280,26 °C.

4.1.4. Temperaturverlauf in einer endlich langen Walze

Eine kreiszylindrische Walze wird zur Härtung ihrer äußeren Schicht von 0 °C auf 850 °C erwärmt und danach in einem Kühlbad abgeschreckt. Die Endflächen der Walze seien während der Erwärmung durch ein wärmeundurchlässiges Medium abgedeckt, das bei Beginn des Abschreckvorganges entfernt wird.
Stellen Sie die Gleichungen zur Berechnung des Aufheiz- und des Abschreckprozesses auf. Berechnen Sie die Temperaturen, beginnend mit $t = 0{,}2$ h, 1. auf der äußeren Mantelfläche, 2. in 2 cm Tiefe, gemessen von der äußeren Mantelfläche a) zwischen den beiden Basisflächen in der Mitte, b) auf der Basisfläche.
Der Durchmesser der Walze betrage $2R = 0{,}32$ m, die Länge $2l = 2$ m. Der Wärmeübergangskoeffizient für den Abschreckvorgang sei $\alpha = 12\,600$ kJ m^{-2} K^{-1} h^{-1}, für den Aufheizprozeß $\alpha = 525$ kJ m^{-2} K^{-1} h^{-1}. Während des Abschreckvorganges wird eine Außentemperatur von 0 °C aufrechterhalten. Die Temperatur der Umgebung während des Aufheizprozesses sei 1000 °C. Für die Temperaturleitfähigkeit ist bei der Abschreckung $a = 0{,}0312$ m^2 h^{-1}, bei der Aufheizung $a = 0{,}0198$ m^2 h^{-1}, für die Wärmeleitfähigkeit bei der Abschreckung $\lambda = 126{,}8$ kJ $\times$ m^{-1} h^{-1} K^{-1}, bei der Erwärmung $\lambda = 104{,}2$ kJ m^{-1} h^{-1} K^{-1} zu setzen. Bei der Abkühlung kann mit einem in allen Punkten auf 850 °C erwärmten Körper gerechnet werden.

Lösung:

Es bezeichne T_u die Temperatur der Umgebung, $T = T(r, z, t)$ die Temperatur in einem Punkt der Walze mit den Zylinderkoordinaten r, z, φ zur Zeit t. Wird der Schwerpunkt der Walze als Koordinatenursprungspunkt des Systems gewählt und die z-Achse in die Richtung der Zylinderachse gelegt, so besteht aus Symmetriegründen keine Abhängigkeit von der Winkelvariablen φ.
Da T_u eine Konstante ist, können wir die Wärmeleitungsgleichung (4.1./7) in der Form

$$\Delta(T_u - T) - \frac{1}{a}\frac{\partial(T_u - T)}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

schreiben. In Zylinderkoordinaten geht diese Gleichung bei Unabhängigkeit von φ in die Gestalt

$$\frac{\partial^2(T_u - T)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial(T_u - T)}{\partial r} + \frac{\partial^2(T_u - T)}{\partial z^2} - \frac{1}{a}\frac{\partial(T_u - T)}{\partial t} = 0 \tag{2}$$

über (vgl. [4] 1.3.).
Durch den Separationsansatz

$$T_u - T = f(r)\, g(z) \exp(-\mu^2 a t) \tag{3}$$

erhält man aus (2), da r und z voneinander unabhängig sind, die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{df}{dr} + (\mu^2 - n^2) f = 0, \tag{4}$$

$$\frac{d^2 g}{dz^2} + n^2 g = 0. \tag{5}$$

n ist darin eine Konstante.
Gleichung (4) ist die Besselsche Differentialgleichung nullter Ordnung. Setzt man

$$\mu^2 = m^2 + n^2, \tag{6}$$

so lautet ihre allgemeine Lösung

$$f(r) = Z_0(mr) = AJ_0(mr) + BN_0(mr). \tag{7}$$

Hierin sind A und B Konstanten. Z_0 stellt die allgemeine Zylinderfunktion nullter Ordnung, $J_0(mr)$ die BESSELsche Funktion nullter Ordnung, $N_0(mr)$ die NEUMANNsche Funktion nullter Ordnung dar. Beide Funktionen sind tabelliert.
Die allgemeine Lösung der Gleichung (5) lautet

$$g(z) = a \cos nz + b \sin nz. \tag{8}$$

In der Ebene $z = 0$ darf aus Symmetriegründen kein Wärmestrom in Richtung der z-Achse fließen. Dieser ist nach (4.1./3) proportional der partiellen Ableitung nach z. Es muß daher für alle r

$$\left[\frac{\partial(T_\mathrm{u} - T)}{\partial z}\right]_{z=0} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{z=0} = 0 \tag{9}$$

erfüllt sein. Diese Forderung wird befriedigt, wenn man in (8)

$$b = 0 \tag{10}$$

setzt.
Für $r = 0$ wird die NEUMANNsche Funktion unendlich groß. Da keine unendlich großen Temperaturen auftreten können, folgt daher bei einem massiven Zylinder

$$B = 0. \tag{11}$$

Die Bestimmung der Konstanten m und n in (7) und (8) erfolgt durch die Randbedingungen. Für $r = R$ muß die von der Oberfläche aufgenommene Energie gleich der in das Innere weitergeleiteten Energie sein. Das bedeutet

$$[\alpha(T_\mathrm{u} - T)]_{r=R} = \left[-\lambda \frac{(T_\mathrm{u} - T)}{r}\right]_{r=R}. \tag{12}$$

Wir berücksichtigen das Differentiationsgesetz für Zylinderfunktionen

$$\frac{\mathrm{d}Z_n(\varrho)}{\mathrm{d}\varrho} = -\frac{n}{\varrho} Z_n(\varrho) + Z_{n-1}(\varrho) \tag{13}$$

und erhalten damit wegen $J_{-1}(\varrho) = -J_1(\varrho)$ nebst $\varrho = mr$ im vorliegenden Fall

$$\frac{\mathrm{d}J_0(mr)}{\mathrm{d}r} = -mJ_1(mr).$$

Damit ergibt sich aus (12)

$$\alpha J_0(mR) = \lambda m J_1(mR). \tag{14}$$

Die Wurzeln dieser transzendenten Gleichung seien mit

$$m = m_\sigma \qquad (\sigma = 1, 2, 3, \ldots) \tag{15}$$

bezeichnet.
Für die Basisflächen $z = \pm l$ des Zylinders folgt in gleicher Weise

$$[\alpha \cos nz]_{z=\pm l} = \mp\left[\lambda \frac{\partial}{\partial z} \cos nz\right]_{z=\pm l} \tag{16}$$

und daraus

$$\frac{\alpha}{\lambda^n} n = \tan nl. \tag{17}$$

Die Lösungen dieser Gleichung seien mit

$$n = n_\tau \qquad (\tau = 1, 2, 3, \ldots) \tag{18}$$

bezeichnet. Werden die Basisflächen durch ein wärmeundurchlässiges Mittel abgedeckt, so ergibt sich an Stelle von (17) die Bedingungsgleichung

$$\tan nl = 0, \tag{19}$$

die mittels

$$n = n_\tau = \tau \frac{\pi}{l} \qquad (\tau = 0, 1, 2, \ldots) \tag{20}$$

befriedigt wird.

Die allgemeine Lösung des vorliegenden Randwertproblems kann somit in der Form

$$T_u - T = \sum_{\sigma,\tau} A_{\sigma\tau} J_0(m_\sigma r) \cos n_\tau z \exp(-\mu_{\sigma\tau}^2 t) \tag{21}$$

geschrieben werden.

Bei der Lösung des Anfangswertproblems gehen wir davon aus, daß der Körper zur Zeit $t = 0$ überall die Temperatur T_0 besitzt. Es muß daher

$$T_u - T_0 = \sum_{\sigma,\tau} A_{\sigma\tau} J_0(m_\sigma r) \cos n_\tau z \tag{22}$$

sein. Durch Multiplikation mit $\cos n_\tau' z$, worin n_τ' einer der Werte nach (20) ist, und Integration folgt

$$\int_0^l (T_u - T_0) \cos n_\tau' z \, dz = \sum_{\sigma,\tau} A_{\sigma\tau} J_0(m_\sigma r) \int_0^l \cos n_\tau z \cos n_\tau' z \, dz. \tag{23}$$

Führt man die Integration rechts aus, so ergibt sich auf Grund der Randbedingung (17), daß sämtliche Glieder für $n_\tau \neq n_{\tau'}$ verschwinden. Aus dem Beitrag für $n_\tau = n_\tau'$ und nach Auswertung des linken Integrals folgt

$$A_{\sigma\tau} J_0(m_\sigma r) = \frac{4(T_u - T_0) \sin n_\tau l}{\sin 2n_\tau l + 2n_\tau l}. \tag{24}$$

Damit erhält man aus (23)

$$A_{\sigma\tau} = 8 \frac{T_u - T_0}{R m_\sigma} \frac{\sin n_\tau l}{\sin 2n_\tau l + 2n_\tau l} \frac{J_1(m_\sigma R)}{J_0^2(m_\sigma R) + J_1^2(m_\sigma R)}. \tag{25}$$

Wenn die Basisflächen $z = l$ durch ein wärmeundurchlässiges Mittel abgedeckt sind, folgt aus (25)

$$A_{\sigma\tau} = 0 \qquad (\tau = 1, 2, 3, \ldots). \tag{26}$$

Für $\tau = 0$ ergibt sich bei abgedeckten Basisflächen

$$A_\sigma = A_{\sigma 0} = 2 \frac{T_u - T_0}{Rm} \frac{J_1(m_\sigma R)}{J_0^2(m_\sigma R) + J_1^2(m_\sigma R)}. \tag{27}$$

Die Zylinderfunktion erster Ordnung kann mit Hilfe der Randbedingung (14) durch die Zylinderfunktion nullter Ordnung ausgedrückt werden, wodurch der Rechenaufwand verringert wird.

Bei der numerischen Berechnung der Temperatur, die am zweckmäßigsten maschinell erfolgt, hat man zunächst die Wurzeln der Gleichungen (14) und (17) zu bestimmen. Für die vorgegebene Zeit $t \geqq 0{,}2$ h reichen die ersten zehn Wurzeln jeder der beiden transzendenten Gleichungen aus (s. Tabelle zu 5.1.4).

Die Schrittweite der Nullstellen wird asymptotisch gleich

$$\lim_{\sigma \to \infty} (m_{\sigma+1} - m_\sigma) = \frac{\pi}{R}, \tag{28}$$

$$\lim_{\tau \to \infty} (n_{\tau+1} - n_\tau) = \frac{\pi}{l}. \tag{29}$$

Wegen $l > R$ ist sie daher bei den Nullstellen (17) kleiner als bei den Nullstellen (14). Für den mit der Zeit t exponentiell abklingenden Faktor der Lösungsreihe (21) folgt mit $\tau = 10$, $a = 0{,}312\ \mathrm{m^2\,h^{-1}}$, $t = 0{,}2$ h und $n_{10} = 29{,}556\ \mathrm{m^{-1}}$

$$\exp(-m_{10}^2 at) = \exp(-29{,}556^2 \cdot 0{,}0312 \cdot 0{,}2) < \exp(-5{,}4).$$

Tabelle zu 4.1.4. Wurzeln der Gleichungen (14) und (17)

$\alpha = 12600\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,K^{-1}\,h^{-1}}$, $\lambda = 126{,}8\ \mathrm{kJ\,m^{-1}\,K^{-1}\,h^{-1}}$, $l = 1$ m, $R = 0{,}16$ m,

σ, τ	m_σ	n_τ
1	14,119	1,5551
2	32,467	4,6655
3	51,038	7,7759
4	69,776	10,8864
5	88,665	13,9972
6	107,685	17,1083
7	126,812	20,2196
8	146,027	23,3313
9	165,311	26,4434
10	184,651	29,5560

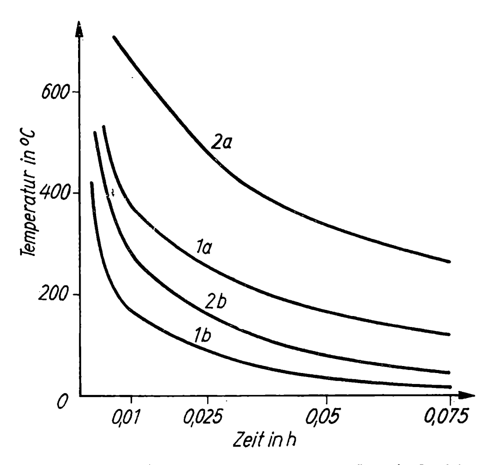


Bild 4.1.6. Temperaturkurven bei der Abkühlung eines Zylinders

$R = 0{,}16$ m, $l = 1$ m

1: $r = 0{,}16$ m, 2: $r = 0{,}14$ m, a: $z = 0$, b: $z = 1$ m

Für $t > 0{,}2$ enthält somit der zehnte Summand in der Reihe $\tau = 1, 2, \ldots$ einen starken Verkleinerungsfaktor, so daß die Konvergenz der Reihe ohne übermäßigen Rechenaufwand gewährleistet ist. Wie man aus der vorgenommenen Abschätzung entnimmt, wächst die Anzahl der notwendigen Summanden umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Zeit t. Mit l bzw. R wächst die Anzahl der notwendigen Summanden quadratisch.

Das Ergebnis der Rechnungen geht aus Bild 4.1.6 hervor.



Aufgaben

A 4.1.1. In welcher Tiefe stimmt die Phase der jährlichen Temperaturschwankungen mit der Phase am Erdboden überein? Wie stark ist die Amplitude dort abgeklungen ($a = 6 \cdot 10^{-7}$ m² s⁻¹)?

A 4.1.2. In welcher Tiefe ist die Phase der Temperaturschwankungen gegenüber der Erdoberfläche um 180° verschoben, und wie stark ist dort die Amplitude abgeklungen?

A 4.1.3. Kupfer hat die Temperaturleitfähigkeit $a = 1{,}13 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$. Berechnen Sie, für welche Tiefe bei der Periodendauer $\tau = 20$ s die Schwankungen auf 1% abgeklungen sind.

A 4.1.4. Stellen Sie die Gleichung für den Temperaturverlauf bei einer dreidimensional vorgegebenen Anfangsverteilung $T(x, y, z, 0)$ auf.

A 4.1.5. Ein 20 cm langes Teilstück eines Stabes ($a = 0{,}2\ \mathrm{m^2\,h^{-1}}$) wird durch eine Gasflamme auf 400 °C erwärmt. Berechnen Sie die Temperatur an dieser Stelle 6 Minuten nach Abschluß des Erwärmungsvorganges, wenn keine Verluste durch Strahlung auftreten.

A 4.1.6. Berechnen Sie zur vorangegangenen Aufgabe die Temperatur nach $2^1/_2$ Stunden im Abstand 2 m von der Erwärmungsstelle.

A 4.1.7. Zwei Werkstücke ($a = 0{,}1\ \mathrm{m^2\,h^{-1}}$) mit einer Temperaturdifferenz von 1000 K werden miteinander in Kontakt gebracht. Wie groß ist die Temperaturdifferenz zwischen zwei Schichten zu beiden Seiten der Kontaktstelle, die jede von der Kontaktstelle den Abstand 10 cm haben, drei Minuten nach erfolgtem Kontakt?

A 4.1.8. • Für die Berechnung der Temperatur einer Walze von 2 m Länge seien 15 Summanden erforderlich. Wie verändert sich die Anzahl der erforderlichen Summanden für eine Walze von 50 cm Länge, wenn die gleiche Genauigkeit und die gleichen Zeiten vorgegeben sind?

A 4.1.9. Die Untersuchung der Temperatur kreiszylindrischer Walzen ergebe mit 25 Summanden für Zeiten $t > 10$ s ausreichende Genauigkeit. Wie ist die Anzahl der Summanden abzuändern, wenn Zeiten $t > 2$ s von Interesse sind?

A 4.1.10. Während eines Wärmeprozesses mit Walzen werde die Ofentemperatur T_u mehrfach geändert. Stellen Sie die Formel für die Temperatur $T = T(r, z, t)$ nach der ν-ten Einstellung der Ofentemperatur auf.

4.2. Wärmeübergang

E Einführung

Ähnlichkeitstheorie des Wärmeüberganges

Nach (4.1./8) wird der Wärmeübergang an der Grenze zwischen zwei Medien R und M bei Verknüpfung des Energiestromes mit der Temperaturdifferenz durch die Gleichung

$$J_Q = \alpha(T_R - T_M)$$

wiedergegeben. α bedeutet darin den Wärmeübergangskoeffizienten in $\mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}}$, J_Q die Energiestromdichte in $\mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}}$.

Die Wärmeübertragung von einem strömenden Medium auf das Wärmegut wird näherungsweise durch die Ähnlichkeitstheorie dargestellt. Dabei ist zwischen freier und erzwungener Konvektion zu unterscheiden. Temperatur- und Dichteunterschiede führen in fluiden Medien nach Überschreiten bestimmter systemabhängiger Parameter zur **freien Konvektion**. Beispielsweise tritt freie Konvektion auf, wenn Wasser bei Temperaturen über 4 °C im Erdschwerefeld von unten erwärmt wird und wenn dabei kritische Kenndaten überschritten werden. Die Luftzirkulation durch ungleichmäßige Erwärmung ist ein weiteres Beispiel.
Wird die Strömung von außen, z. B. durch ein Druckgefälle oder durch Rühren, erzeugt, so liegt **erzwungene Konvektion** vor. Dabei können Temperatur- und Dichteunterschiede auftreten, die zusätzlich zu freier Konvektion führen.

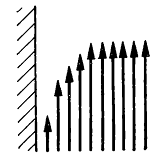


Bild 4.2.1. Strömungspotential

Die Strömung längs einer festen Wand erfolgt mit unterschiedlicher Geschwindigkeit $v = v(r)$ (vgl. Bild 4.2.1). Direkt an der festen Wand ist die Strömungsgeschwindigkeit, bedingt durch die Reibung, gleich Null. In das Innere der Flüssigkeit fortschreitend, wächst v rasch an, bis es den Wert der **ungestörten Strömung** erreicht. Der schmale Bereich zwischen der Wand und dem ungestörten Strömungsfeld heißt **Grenzschicht**.
Die Ortsabhängigkeit der Geschwindigkeit in der Grenzschicht führt zu Reibungskräften, die für die physikalischen Eigenschaften der Grenzschicht maßgeblich sind. Dagegen können im Bereich der ungestörten Strömung diese Kräfte meist vernachlässigt werden. Dementsprechend unterteilt man bei der Untersuchung der Eigenschaften des Strömungsfeldes $v = v(r)$ dieses in die Bereiche der Grenzschicht und der ungestörten Strömung.

Laminare und turbulente Strömung

Bei **laminarer Strömung** erfolgt die Bewegung der Teilchen geordnet auf nebeneinander verlaufenden Stromlinien. **Turbulente Strömung** ist durch zusätzliche ungeordnete Bewegung quer zur Strömungsrichtung gekennzeichnet. An der Grenze zur festen Wand tritt stets ein laminarer Strömungsbereich auf, unabhängig davon, ob im ungestörten Bereich laminare oder turbulente Strömung vorliegt. In den Schichten mit laminarer Bewegung vollzieht sich der Wärmetransport fast ausschließlich durch Wärmeleitung, da keine Bewegungen in Richtung zur Wand auftreten. Bei turbulenter Strömung wird die Wärmeübertragung dagegen hauptsächlich durch die Querbewegungen, d. h. durch Konvektion, verursacht. In der Regel kann der Beitrag der Wärmeleitung gegen den der Konvektion vernachlässigt werden. Der Wärmestrom bei turbulenter Strömung ist daher größer als bei laminarer.

Dimensionslose Kennzahlen

Bei ähnlichen physikalischen Vorgängen sind die geometrischen Abmessungen und die physikalischen Größen, die den Prozeß beschreiben, einander proportional. Diese Ähnlichkeit physikalischer Vorgänge bildet die Voraussetzung für jeden Modell-

versuch. Die Ähnlichkeitstheorie setzt stationäre Vorgänge mit konstanten Stoffgrößen voraus. Zeitliche Veränderungen müssen durch stückweise stationäre Vorgänge angenähert werden.
Zur Beschreibung ähnlicher physikalischer Vorgänge werden **dimensionslose Kennzahlen** eingeführt. Eine derartige Kennzahl läßt sich stets als Verhältnis zweier gleichartiger physikalischer Größen deuten, das für den Charakter des Zustandes maßgeblich ist. Bei ähnlich verlaufenden Vorgängen stimmen die Kennzahlen überein.
Im folgenden bedeutet l die Längenabmessung des Strömungsquerschnitts, z. B. für eine Strömung durch ein Rohr mit kreisförmigem Querschnitt den Durchmesser des Rohres. λ ist die Wärmeleitfähigkeit, η die dynamische, ν die kinematische Viskosität, ϱ die Massedichte, β der räumliche Ausdehnungskoeffizient, g die Fallbeschleunigung, a die Temperaturleitfähigkeit, α der Wärmeübergangskoeffizient. Für den Wärmeübergang kommt den folgenden dimensionslosen Kennzahlen Bedeutung zu:

Reynolds-Zahl *Re*, Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Zähigkeitskräften einer Strömung

$$Re = \frac{\varrho v l}{\eta} = \frac{v l}{\nu}. \tag{1}$$

Prandtl-Zahl *Pr*, Verhältnis der durch Reibung erzeugten thermischen Energie zur abgeleiteten thermischen Energie

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{\nu}{a}. \tag{2}$$

Nußelt-Zahl *Nu*, Verhältnis der totalen auf ein System übertragenen thermischen Energie zu der allein durch Wärmeleitung übertragenen Energie

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}. \tag{3}$$

Erfolgt der Wärmetransport allein durch Leitung, so ist $Nu = 1$. Tritt außerdem Konvektion auf, so erhält man $Nu > 1$.
Grashof-Zahl *Gr*, hydrostatische Auftriebskraft zur Zähigkeitskraft

$$Gr = \frac{g l^3 \beta \,\Delta T}{\nu^2}. \tag{4}$$

Gr charakterisiert den Wärmeübergang in einer Strömung, die durch Dichteunterschiede hervorgerufen wird.
Péclet-Zahl *Pe*, konvektive zur abgeleiteten thermischen Energie

$$Pe = \frac{\varrho v l c_p}{\lambda} = \frac{v l}{a}. \tag{5}$$

Nach (1) und (5) besteht die Beziehung

$$Pr = \frac{Pe}{Re}. \tag{6}$$

Strömung in Rohren ist laminar für

$$Re < Re_{\text{krit}} = 2320. \tag{7}$$

Oberhalb $Re = 2320$ bis etwa $Re = 8000$ liegt ein Übergangsgebiet von laminarer in turbulente Strömung. Oberhalb $Re = 8000$ ist die Strömung turbulent.
Bei der **Strömung längs einer ebenen Wand** liegt der Übergangsbereich etwa bei $Re = 10^5$. Bei günstiger Strömunsgform und wenn Störungen vermieden werden, kann die Strömung bis $Re = 2 \cdot 10^5$ laminar bleiben.

Wärmeübergangskoeffizient

Nach (3) ist die Wärmeübergangszahl mit der NUSSELT-Zahl Nu verknüpft:

$$\boxed{\alpha = \frac{Nu\,\lambda}{l}}\,. \tag{8}$$

Zwischen Nu, Re, Pr und Gr besteht bei Strömungsprozessen eine funktionelle Verknüpfung der Form

$$Nu = f(Re, Pr, Gr)\,. \tag{9}$$

Sie hängt von der Art der Strömung ab. Im folgenden sind die wichtigsten praktischen Fälle zusammengestellt. Da Re, Pr, Gr nach (1), (2) und (3) aus den Angaben über die Abmessungen und Eigenschaften der Strömung bestimmt werden können, ist bei Kenntnis des funktionellen Zusammenhanges (9) wegen (8) auch der Wärmeübergangskoeffizient bekannt.

Gleichungen zwischen den dimensionslosen Kennzahlen

Erzwungene Konvektion
Strömung längs einer ebenen Wand
laminar ($Re < 10^5 \cdots 5 \cdot 10^5$, $Pr = 0{,}1 \cdots 10^3$)

$$Nu = 0{,}664 Re^{1/2}\, Pr^{1/3} \tag{10}$$

(l in Re Plattenlänge in Strömungsrichtung);
turbulent ($Re > 5 \cdot 10^5$)

$$Nu = 0{,}036 Re^{0{,}8}\, Pr^{0{,}33}\,. \tag{11}$$

Strömung durch ein zylindrisches Rohr
laminar ($Re < 2320 \cdots 8000$)

$$Nu = \left[3{,}65 + \frac{0{,}0668\,\dfrac{Re\,Pr\,l}{L}}{1 + 0{,}045\left(\dfrac{Re\,Pr\,l}{L}\right)^{2/3}}\right]\left(\frac{\eta_M}{\eta_R}\right)^{0{,}14} \tag{12}$$

(l Rohrdurchmesser, L Rohrlänge, η_M Viskosität des strömenden Mediums bei der Temperatur des strömenden Mediums, η_R Viskosität des strömenden Mediums bei der Temperatur des Mediums am Rande des Körpers);
turbulent (gute Näherung für **Gase und Flüssigkeiten**, $2320 < Re < 10^6$, $1 < L/l < \infty$, $0{,}6 < Pr < 500$; Bezugstemperatur ist die mittlere Temperatur des Mediums)

$$Nu = 0{,}116(Re^{2/3} - 125)\, Pr^{1/3}\left[1 + \left(\frac{l}{L}\right)^{2/3}\right]\left(\frac{\eta_M}{\eta_R}\right)^{1/7}; \tag{13}$$

(mit großer Genauigkeit gültig für **Flüssigkeiten** $7 \cdot 10^3 < Re < 10^6$, $1 < Pr < 500$, $1 < L/l < \infty$; Bezugstemperatur ist die mittlere Flüssigkeitstemperatur)

$$Nu = 0{,}024 \left[1 + \left(\frac{l}{L}\right)^{0,67}\right] Re^{0,8} \; Pr^{0,33} \left(\frac{\eta_M}{\eta_R}\right)^{0,14}; \tag{14}$$

(mit großer Genauigkeit gültig für **Gase und überhitzte Dämpfe**, $7 \cdot 10^3 < Re < 10^6$, $0{,}7 < Pr < 10$, $1 < L/l < \infty$; Bezugstemperatur ist der Mittelwert aus der Gastemperatur am Rand und der Randtemperatur des Körpers)

$$Nu = 0{,}024 \left[1 + \left(\frac{l}{L}\right)^{0,67}\right] Re^{0,786} \; Pr^{0,45}. \tag{15}$$

Strömung durch Rohre mit beliebigem Querschnitt

Ist A der freie Querschnitt der Strömung, U der benetzte Umfang des Körpers, so definiert

$$l_{gl} = \frac{4A}{U} \tag{16}$$

die anstelle des Kreisdurchmessers einzusetzende Länge. l_{gl} heißt äquivalente Länge. Ist V das freie Volumen der Kanäle, S die benetzte Oberfläche, so ist die äquivalente Länge durch

$$\boxed{l_{gl} = \frac{4V}{S}} \tag{17}$$

gegeben.

Freie Konvektion

(Längenkoordinate ist bei senkrechten Platten und Rohren die Höhe, bei der Kugel und bei waagerechten Rohren der Durchmesser, bei waagerechten Platten die kleine Seitenlänge. Bezugstemperatur ist der Mittelwert aus der Temperatur des Mediums am Rande und der Temperatur des Körpers am Rande. Voraussetzung: $Pr > 0{,}7$)

$$Nu = C(Gr\,Pr)^n. \tag{18}$$

Tabelle der Konstanten bei freier Konvektion

$Gr\,Pr$	C	n
10^{-3}	0,5	0
$10^{-3} \cdots 5 \cdot 10^2$	1,18	1/8
$5 \cdot 10^2 \cdots 2 \cdot 10^7$	0,54	1/4
$2 \cdot 10^7 \cdots 10^{13}$	0,135	1/3

Beispiel 4.2.1. **Wärmeübergangskoeffizient**

Wasser strömt mit der Geschwindigkeit $v = 2\ \mathrm{m\,s^{-1}}$ durch ein Rohr von 0,03 m Durchmesser. Für Wasser von 20 °C kann näherungsweise $\eta = 10^{-3}\ \mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}}$, $\varrho = 1\,000\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$, $\nu = 10^{-6}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$ gesetzt werden. Ferner ist $\lambda = 0{,}5\ \mathrm{J\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}}$, $c = 4{,}2 \cdot 10^3\ \mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$. Damit erhält man $a = 10^{-7}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$.

Aus (1) folgt

$$Re = \frac{2 \cdot 0{,}03}{10^{-6}} = 6 \cdot 10^4 \gg Re_{\text{krit.}},$$

aus (2)

$$Pr = \frac{10^{-6}}{10^{-7}} = 10;$$

zur Berechnung von Nu wird (9) angewandt. Genähert wird

$$\left(\frac{\eta_\text{M}}{\eta_\text{R}}\right)^{0,14} = 1$$

gesetzt. Die Länge der Leitung sei groß gegen ihren Durchmesser, so daß

$$\left(\frac{l}{L}\right)^{2/3} = 0$$

gesetzt werden kann. Damit ergibt sich aus (9)

$$Nu = 0{,}024 \cdot (6 \cdot 10^4)^{0,8} \cdot 10^{0,33} = 3{,}4 \cdot 10^2.$$

Für den Wärmeübergangskoeffizienten erhält man damit aus (3)

$$\alpha = \frac{3{,}4 \cdot 10^2 \cdot 0{,}5}{0{,}03}\ \text{J m}^{-2}\,\text{s}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 5{,}7\ \text{kJ m}^{-2}\,\text{s}^{-1}\,\text{K}^{-1}.$$



Probleme

1.2.1. Wärmedurchgang

Von einem Medium wird in einem stationären Prozeß thermische Energie an
Medium durch eine feste Wand hindurch transportiert. Dabei sind der Wärmeüb
wärmeren Medium an die Wand, von der Wand an das kältere Medium sowie
eitung in der Wand zu berücksichtigen.
Die Temperatur im inneren Medium sei $T_\text{i} = 500$ K, im Medium außen $T_\text{a} = 900$ K. Für
übergang an die innere Fläche gelte der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_\text{i} = 800$ kJ h
der äußeren Fläche $\alpha_\text{a} = 150$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}. Die Wärmeleitfähigkeit der Wa
$\lambda = 25$ kJ m^{-1} K^{-1}, ihre Dicke $d = 5$ mm.
Berechnen Sie den Wärmeübergang, bezogen auf die Flächen- und auf die Zeit
Trennwand sei eben.

Lösung:

An der inneren Begrenzungsfläche fließt durch Wärmeübergang der Energiestrom

$$\dot{Q}_\text{i} = \alpha_\text{i}(T_{\text{iW}} - T_\text{i})\,A_\text{i},$$

an der äußeren

$$\dot{Q}_\text{a} = \alpha_\text{a}(T_{\text{aW}} - T_\text{a})\,A_\text{a}.$$

Durch Wärmeleitung fließt zwischen den beiden Wandflächen der Energiestrom

$$\dot{Q}_L = \lambda \frac{(T_{aW} - T_{iW})}{d} A_m. \tag{3}$$

Darin bedeuten T_{iW} bzw. T_{aW} die Temperatur an der Innen- bzw. an der Außenfläche der Wand. A_i und A_a geben die Größe der Begrenzungsfläche innen bzw. außen an. A_m kennzeichnet die Größe der Fläche in der Mitte der Platte (vgl. Bild 4.2.2).

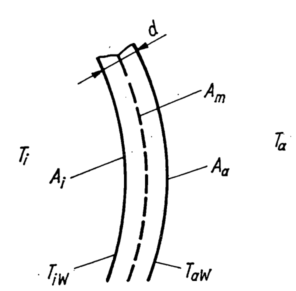


Bild 4.2.2. Wärmedurchgang

Unter stationären Bedingungen muß

$$\dot{Q}_i = \dot{Q}_a = \dot{Q}_L = Q \tag{4}$$

gelten. Daraus folgt, wenn man die beiden Wandtemperaturen eliminiert,

$$\dot{Q} = \frac{T_a - T_i}{\frac{1}{\alpha_i A_i} + \frac{d}{\lambda A_m} + \frac{1}{\alpha_a A_a}}. \tag{5}$$

Definiert man den Wärmedurchgangskoeffizienten k gemäß

$$\dot{Q} = kA(T_a - T_i), \tag{6}$$

worin A die meßbare Größe der Begrenzungsfläche angibt, so folgt für k

$$\frac{1}{kA} = \frac{1}{\alpha_i A_i} + \frac{d}{\lambda A_m} + \frac{1}{\alpha_a A_a}. \tag{7}$$

Bei einer ebenen Begrenzungswand kann man $A = A_i = A_a = A_m$ setzen und erhält damit

$$\boxed{\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_a}}. \tag{8}$$

Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{150} + \frac{5 \cdot 10^{-3}}{25} + \frac{1}{800}\right) (\text{kJ m}^{-2}\,\text{h}^{-1}\,\text{K}^{-1})^{-1},$$

$$k = 123 \text{ kJ h}^{-1}\,\text{K}^{-1}\,\text{m}^{-2}.$$

Für den Wärmedurchgang je Flächeneinheit und je Zeiteinheit folgt

$$\dot{Q} = 123 \cdot (900 - 500) \text{ kJ m}^{-2}\,\text{h}^{-1} = 49200 \text{ kJ m}^{-2}\,\text{h}^{-1}.$$

4.2.2. Strömung längs einer ebenen Wand

Untersucht wird die Strömung von Luft längs einer ebenen Wand der Länge $l = 1$ m. Die Temperatur betrage 0 °C. Dabei hat Luft unter Normdruck die kinematische Viskosität $\nu = 15 \cdot 10^{-6}$ m² s⁻¹, die Temperaturleitfähigkeit $a = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ m² s⁻¹, die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ kJ m⁻¹ h⁻¹ K⁻¹. Berechnen Sie für die Geschwindigkeiten $v = 1$ m s⁻¹ und $v = 10$ m s⁻¹ den Wärmeübergangskoeffizienten.

Lösung:

Wir berechnen zunächst die Prandtl- und die Reynolds-Zahl. Nach (4.2./1) folgt für $v = 1$ m s⁻¹

$$Re = \frac{1 \cdot 1}{15 \cdot 10^{-6}} = 6{,}67 \cdot 10^{4}. \tag{1}$$

Bei dieser Geschwindigkeit ist $Re < 10^5$. Es liegt laminare Strömung vor. Dagegen erhält man für $v = 10$ m s⁻¹

$$Re = 6{,}67 \cdot 10^{5} > 5 \cdot 10^{5}. \tag{2}$$

Die Strömung ist turbulent.
Als Prandtl-Zahl ergibt sich aus (4.2./2)

$$Pr = \frac{15 \cdot 10^{-6}}{2{,}0 \cdot 10^{-5}} = 0{,}75. \tag{3}$$

Wir können für $v = 1$ m s⁻¹ zur Berechnung der Nusselt-Zahl (4.2./10) anwenden und erhalten

$$Nu = 0{,}664 \cdot (6{,}67 \cdot 10^{4})^{0,5} \cdot 0{,}75^{0,33} = 156. \tag{4}$$

Damit folgt aus (4.2./7) für den Wärmeübergangskoeffizienten bei laminarer Strömung

$$\alpha = \frac{156 \cdot 4{,}0 \cdot 10^{-2} \cdot 3600}{1}\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}} = 22\,500\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}}. \tag{5}$$

Dagegen ergibt sich für $v = 10$ m s⁻¹ aus (4.2./11)

$$Nu = 0{,}036 \cdot (6{,}67 \cdot 10^{5})^{0,8} \cdot 0{,}75^{0,33} = 1490 \tag{6}$$

und damit für den Wärmeübergangskoeffizienten bei der turbulenten Strömung

$$\alpha = \frac{1490 \cdot 4{,}0 \cdot 10^{-2} \cdot 3600}{1}\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}} = 215\,000\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}}. \tag{7}$$

Die turbulente Strömung ist mit einem genähert um den Faktor 10 vergrößerten Wärmeübergang verknüpft.

4.2.3. Rohrströmung

Ein langes kreiszylindrisches Rohr mit dem Innendurchmesser $2r_i = 0{,}45$ m und dem Außendurchmesser $2r_a = 0{,}50$ m wird von Wasser durchströmt ($\nu_i = 10^{-6}$ m² s⁻¹, $a_i = 10^{-7}$ m² s⁻¹, $\lambda_i = 0{,}5$ J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹). Das Wasser strömt mit der mittleren Geschwindigkeit $v_i = 1{,}5$ m s⁻¹. Die Wärmeleitfähigkeit der Rohrwandung sei $\lambda = 70$ J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹. Außerhalb des Rohres strömt Luft mit der mittleren Geschwindigkeit $v_a = 5$ m s⁻¹ ($\nu_a = 15 \cdot 10^{-6}$ m² s⁻¹, $a_a = 2 \times 10^{-5}$ m² s⁻¹, $\lambda_a = 10^{-2}$ J m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹). Das Verhältnis zwischen den Viskositäten η_M und η_R

des Wassers für die Temperatur des strömenden Mediums und für die Temperatur an der Innenfläche der Rohrwand sei $(\eta_M/\eta_W)_i = 1{,}6$. Für die Luftströmung sei $(\eta_M/\eta_W)_a = 1$. Berechnen Sie den Wärmedurchgangskoeffizienten.

Lösung:

Nach (4.2./1) folgt für die Reynolds-Zahl *Re* der Strömung im Rohr

$$Re = \frac{1{,}50 \cdot 0{,}45}{10^{-6}} = 6{,}75 \cdot 10^5 .$$

Die Rohrströmung ist turbulent. Für die Prandtl-Zahl ergibt sich

$$Pr = \frac{10^{-6}}{10^{-7}} = 10 .$$

Re und *Pr* liegen in einem Bereich, der die Anwendung der Gleichung (4.2./14) zur Bestimmung der Nusselt-Zahl *Nu* zuläßt. Der Leitungsquerschnitt sei klein gegen die Leitungslänge, so daß wir bei der Rohrströmung mit

$$Nu = 0{,}024 \cdot (6{,}75 \cdot 10^5)^{0,8} \cdot 10^{0,33} \cdot 1{,}6^{0,14} = 2\,520$$

rechnen können. Damit ergibt sich nach (4.2./7)

$$\alpha_i = \frac{2\,520 \cdot 0{,}5 \cdot 3\,600}{10^3 \cdot 0{,}45}\ \mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}} = 10\,080\ \mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}} .$$

Für die Strömung entlang der Außenwandung folgt

$$Re = \frac{5 \cdot 0{,}5}{15 \cdot 10^{-6}} = 1{,}67 \cdot 10^5 ,$$

$$Pr = \frac{15 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-5}} = 0{,}75 .$$

Die Anwendung der Gleichung (4.2./13) liefert

$$Nu = 0{,}116 \cdot (1{,}67 \cdot 10^5)^{2/3} \cdot 0{,}75^{1/3} = 320 .$$

Damit erhält man nach (4.2./7) den Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha_a = \frac{320 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot 3\,600}{10^3 \cdot 0{,}50}\ \mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}} = 57{,}6\ \mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}} .$$

Ferner ist

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-2}}{0{,}070 \cdot 3\,600}\ (\mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}})^{-1} = 0{,}000\,099\ (\mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}})^{-1} .$$

Für den Wärmedurchgangskoeffizienten *k* ergibt sich damit nach (4.2.1./8)

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{10\,080} + \frac{1}{57{,}6} + 0{,}000\,099\right) (\mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}})^{-1} .$$

Bestimmend für den Wärmedurchgang ist hiernach der schlechte Wärmeübergang an der äußeren Wand. Das gute Wärmeleitvermögen an der inneren Wand und des Rohrmaterials fällen kaum ins Gewicht. Es folgt

$$k = 56{,}9\ \mathrm{kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}} .$$

4.2.4. Strömung durch Rohre mit verschiedenen Querschnittsflächen

Durch eine sehr lange Leitung strömen je Stunde 15 t Wasser. Die Geschwindigkeit der Strömung soll $v = 3\ \mathrm{m\,s^{-1}}$ betragen. Als Querschnittsflächen kommen ein Kreis oder ein Kreisring mit dem Innendurchmesser $2r_i = 10$ cm in Frage. Berechnen Sie den Durchmesser $2r$ bzw. $2r_a$ der Leitung sowie die Wärmeübergangskoeffizienten. ($\nu = 10^{-6}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$, $a = 10^{-7}\ \mathrm{m^2\,s^{-1}}$, $\lambda = 0{,}5\ \mathrm{J\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}}$, $\varrho = 1000\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$)

Lösung:

Wir wenden (4.2./16) an. Für einen Kreisring erhält man als Querschnittsfläche

$$A = \pi(r_a^2 - r_i^2), \qquad (1)$$

als Länge der Begrenzung

$$U = 2\pi(r_a + r_i). \qquad (2)$$

Dementsprechend erhalten wir nach (4.2./16)

$$l_{gl} = \frac{4A}{U} = 2(r_a - r_i). \qquad (3)$$

Für den Durchmesser bzw. den Außendurchmesser ergibt sich auf Grund der festgelegten Durchflußmenge $\dot{m} = Av\varrho$

$$2r = 2\sqrt{\frac{\dot{m}}{\pi v\varrho}} \quad \text{bzw.} \quad 2r_a = 2\sqrt{\frac{\dot{m} + \pi r_i^2 v\varrho}{\pi v\varrho}}. \qquad (4)$$

Mit den vorliegenden Werten erhalten wir

$$2r = 2\sqrt{\frac{15\cdot 10^3}{\pi\cdot 3600\cdot 3\cdot 10^3}}\ \mathrm{m} = 4{,}20\ \mathrm{cm}$$

bzw.

$$2r_a = 2\sqrt{\frac{15\cdot 10^3 + \pi\cdot 0{,}01\cdot 3600\cdot 3\cdot 10^3}{\pi\cdot 3600\cdot 3\cdot 10^3}}\ \mathrm{m} = 20{,}44\ \mathrm{cm}.$$

Damit ergibt sich nach (3)

$$l_{gl} = 10{,}44\ \mathrm{cm}.$$

Nach (4.2./1) folgen die Reynolds-Zahlen

$$Re_{\mathrm{Kreis}} = \frac{3\cdot 4{,}2\cdot 10^{-2}}{10^{-6}} = 1{,}26\cdot 10^5, \quad Re_{\mathrm{Ring}} = \frac{3\cdot 10{,}44\cdot 10^{-2}}{10^{-6}} = 3{,}132\cdot 10^5,$$

nach (4.2./2) die Prandtl-Zahl

$$Pr = \frac{10^{-6}}{10^{-7}} = 10.$$

Damit ergeben sich nach (4.2./14) die Nusselt-Zahlen

$$Nu_{\mathrm{Kreis}} = 0{,}024\cdot(1{,}26\cdot 10^5)^{0{,}8}\cdot 10^{0{,}33} = 617,$$

$$Nu_{\mathrm{Ring}} = 0{,}024\cdot(3{,}132\cdot 10^5)^{0{,}8}\cdot 10^{0{,}33} = 1280,$$

nach (4.2./7) die Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha_{\mathrm{Kreis}} = 26440\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}}, \qquad \alpha_{\mathrm{Ring}} = 22050\ \mathrm{kJ\,m^{-2}\,h^{-1}\,K^{-1}}.$$

4.2.5. Wärmeübergang an einem Rohr bei senkrecht zur Achse erfolgender Strömung

Im Bereich $0{,}5 < Pr < 1000$ wird die Nusselt-Zahl Nu bei senkrecht zur Rohrachse erfolgender Strömung aus

$$Nu = 1{,}11 C\, Re^m\, Pr^{0{,}31} \tag{1}$$

errechnet (C und m nach Tabelle).

Tabelle zu 4.2.5.

Re	C	m
1 ··· 4	0,891	0,330
4 ··· 40	0,821	0,385
40 ··· 4000	0,615	0,466
4000 ··· 40000	0,174	0,618
40000 ··· 400000	0,0239	0,805

Bestimmen Sie den Wärmeübergangskoeffizienenten α für eine Wasserströmung mit der Geschwindigkeit $v = 1{,}5$ m s^{-1}, die quer zu einem Rohr mit dem Außendurchmesser $2r = 8$ cm erfolgt ($\nu = 10^{-6}$ m^2 s^{-1}, $a = 10^{-7}$ m^2 s^{-1}, $\lambda = 0{,}5$ J m^{-1} s^{-1} K^{-1}).

Lösung:

Nach (4.2./1) folgt

$$Re = \frac{1{,}5 \cdot 8 \cdot 10^{-2}}{10^{-6}} = 1{,}2 \cdot 10^5,$$

nach (4.2./2)

$$Pr = \frac{10^{-6}}{10^{-7}} = 10.$$

Damit erhalten wir aus (1)

$$Nu = 1{,}11 \cdot 0{,}0239 \cdot (1{,}2 \cdot 10^5)^{0{,}805} \cdot 10^{0{,}31} = 6500,$$

nach (4.2./7)

$$\alpha = \frac{6500 \cdot 0{,}5 \cdot 3600}{10^3 \cdot 8 \cdot 10^{-2}} \text{ kJ m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ K}^{-1} = 146000 \text{ kJ m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ K}^{-1}.$$



Aufgaben

A 4.2.1. Stellen Sie die Differentialgleichung zur Bestimmung des Temperaturverlaufs in einer ebenen Platte unter stationären Bedingungen auf, wenn keine Wärmequellen vorhanden sind. Wie lautet die Lösungsfunktion? Welche Temperatur erhält man in der Mitte einer Platte, an deren einem Ende die Temperatur $T_{\mathrm{iW}} = 100\,°\mathrm{C}$, an deren anderem Ende die Temperatur $T_{\mathrm{aW}} = 200\,°\mathrm{C}$ herrscht?

A 4.2.2. Welche Differentialgleichung besteht unter stationären Bedingungen für die Temperatur in einer zylinderförmigen, endlich dicken Wand? Berechnen Sie die

Temperatur in der Mitte der Wand für $T_{iW} = 100\,°C$, $T_{aW} = 200\,°C$, wenn ein Zylinder $r_i = 10$ cm, $r_a = 12$ cm vorliegt.

A 4.2.3. Stellen Sie die Differentialgleichung für das Temperaturfeld in einer kugelförmigen Wandung auf und geben Sie die Lösungsfunktion an. Wie groß ist die Temperatur in der Mitte der Wandung für $r_a = 12$ cm, $r_i = 10$ cm, $T_{iW} = 100\,°C$, $T_{aW} = 200\,°C$?

A 4.2.4. Die Gasströmung längs einer ebenen Wand mit der Länge $l = 1$ m in Strömungsrichtung schlage für $v = 2\ \text{m s}^{-1}$ vom laminaren in den turbulenten Zustand um. Berechnen Sie für beide Fälle die Wärmeübergangskoeffizienten. ($\nu = 15 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$, $a = 2 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$, $\lambda = 4 \cdot 10^{-2}\ \text{kJ m}^{-1}\,\text{h}^{-1}\,\text{K}^{-1}$)

A 4.2.5. Wasser strömt längs einer ebenen Wand der Länge $l = 10$ m in Strömungsrichtung. Bis zu welcher Geschwindigkeit ist diese Strömung mit Sicherheit laminar? ($\nu = 10^{-6}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$)

A 4.2.6. Wie dick muß eine Abschirmung aus Glaswolle ($\lambda = 0{,}037\ \text{J m}^{-1}\,\text{s}^{-1}\,\text{K}^{-1}$) mindestens sein, um einen Wärmedurchgangskoeffizienten unter $1\ \text{kJ m}^{-2}\,\text{h}^{-1}\,\text{K}^{-1}$ zu gewährleisten?

A 4.2.7. In einem langen Leitungssystem ist ein Rohr mit dem Innendurchmesser $2r_{i1} = 9{,}6$ cm in ein zweites mit dem Innendurchmesser $2r_{i2} = 20$ cm eingebettet. Der Außendurchmesser des ersten Rohres beträgt $2r_{a1} = 10$ cm. Das Wandmaterial ist Chromnickelstahl ($\lambda = 14{,}5\ \text{J m}^{-1}\,\text{s}^{-1}\,\text{K}^{-1}$). Die beiden Rohre werden von Wasser durchflossen, das innere mit der Geschwindigkeit $30\ \text{cm s}^{-1}$, das äußere mit $10\ \text{cm s}^{-1}$ ($\nu_W = 10^{-6}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$, $a_W = 10^{-7}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$, $\lambda_W = 0{,}5\ \text{J m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$). Berechnen Sie den Wärmedurchgangskoeffizienten.

A 4.2.8. Luft strömt mit der Geschwindigkeit $v = 3\ \text{m s}^{-1}$ durch ein Rohr mit dem Durchmesser $2r = 5$ cm. Berechnen Sie den Wärmeübergangskoeffizienten nach der für Flüssigkeiten und Gase gültigen Näherung und nach der speziell für Gase und überhitzte Dämpfe entwickelten Formel. ($\nu = 15 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$, $a = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$, $\lambda = 4{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{kJ m}^{-1}\,\text{h}^{-1}\,\text{K}^{-1}$)

A 4.2.9. Bestimmen Sie die äquivalente Länge für eine Leitung mit rechteckiger Querschnittsfläche ab und für eine Leitung mit rechteckigem Querschnitt, in die ein kreiszylindrisches Rohr mit dem Durchmesser $2r$ eingebettet ist.

A 4.2.10. Wasser strömt mit der Geschwindigkeit $v = 2\ \text{m s}^{-1}$ durch eine Leitung mit quadratischem Querschnitt, in die ein kreiszylindrisches Rohr eingebettet ist. Der Durchmesser des Rohres beträgt 4 cm, den Querschnittsfläche der Leitung 12 cm², ihre Länge 35 cm. Berechnen Sie den Wärmeübergangskoeffizienten. ($\nu = 10^{-6}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$, $a = 10^{-7}\ \text{m}^2\,\text{s}^{-1}$, $\lambda = 0{,}5\ \text{J m}^{-1}\,\text{s}^{-1}\,\text{K}^{-1}$)

A 4.2.11. Berechnen Sie den Wärmeübergangskoeffizienten für eine Luftströmung mit der Geschwindigkeit $v = 15\ \text{m s}^{-1}$ quer zu einem Rohr mit dem Durchmesser $2r = 0{,}1$ m. (Daten nach A 4.2.8.)

Lösung der Aufgaben

A 1.1.1. $H_u = 43{,}5$ MJ kg^{-1}

A 1.1.2. $H = 55{,}6$ MJ kg^{-1}, $H_u = 50{,}2$ MJ kg^{-1}

A 1.1.3. $m = 15$ kg

A 1.1.4. $W = 28{,}3$ MeV

A 1.1.5. $W = 2{,}22$ MeV, d. h. ein kleiner Wert, verglichen mit der Bindungsenergie des α-Teilchens

A 1.1.6. $W = 1{,}02$ MeV, $W_{kg} = 9{,}0 \cdot 10^{13}$ kJ kg^{-1}

A 1.1.7. $W = 18{,}1$ MeV, $W_{kg} = 5{,}18 \cdot 10^{13}$ kJ kg^{-1}

A 1.1.8. $W = 7{,}9$ MeV

A 1.1.9. $m = 2{,}5 \cdot 10^{-35}$ kg, $\dfrac{m}{m_H} = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$

A 1.1.10. $A = 9{,}8$ m^2

A 1.1.11. $A = 9{,}2$ mm^2

A 1.1.12. $P = 40$ MW

A 1.1.13. $h = 15{,}6$ m

A 1.1.14. $P = 447$ MW

A 1.1.15. $P = 7{,}5$ kW, $W = 7{,}5 \cdots 37{,}5$ MWh

A 1.1.16. $P = 1{,}05$ MW

A 1.1.17. Anfangszustand $p = 207{,}8$ kPa,
a) isotherm $p = 415{,}6$ kPa, $T = 500$ K; b) adiabatisch $p = 660$ kPa, $T = 794$ K

A 1.1.18. a) $U = 624$ kJ (Argon); b) $U = 1039$ kJ (Wasserstoff)

A 1.1.19. $W = 725$ kJ

A 1.1.20. $c = 0{,}448$ bzw. $0{,}861$ bzw. $2{,}768$ kJ kg^{-1}

A 1.1.21. $\dfrac{1}{E} = \dfrac{1}{\varkappa \varrho}$, $\varkappa = \dfrac{M_r c}{RT}$, $\varrho = \dfrac{M_r p}{RT}$, $c = \sqrt{\dfrac{\varkappa RT}{M_r}}$

A 1.1.22. $c = 299$ m s^{-1}, $c = 360$ m s^{-1}

A 1.1.23. $p = 138$ kPa

A 1.1.24. $P = 65$ kW, $\eta = 0{,}63$

A 1.1.25. $\eta_K = \frac{T_K}{T_A - T_K}$, $T_A > T_K$, $\eta_K = 3{,}6$, $P = 19{,}4$ W

A 1.1.26. $P = 11{,}38$ kW, $\eta = 0{,}639$

A 1.1.27. $\eta_{WP} = 3{,}73$, $P = 268$ kW

A 1.1.28. $TV^{n-1} = T_0 V_0^{n-1}$, $T^n p^{1-n} = T_0 p_0^{1-n}$

A 1.1.29. $n = 1{,}32$

A 1.1.30. $W > \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$, $r > 1{,}3 \cdot 10^{-14}$ m

A 1.2.1. $\Delta S = \frac{2pV_0}{T} \ln 2$

A 1.2.2. $\Delta S = 700$ J K^{-1}

A 1.2.3. $\Delta S = 1{,}226$ kJ K^{-1}

A 1.2.4. $\Delta S = 6{,}06$ kJ K^{-1}, $\Delta H = 2{,}26$ MJ, bezogen auf 1 kg

A 1.2.5. $\Delta H = 2{,}16$ MJ je kg

A 1.2.6. $\Delta S = 0{,}686$ kJ K^{-1}

A 1.2.7. $\Delta S = -2{,}5$ kJ K^{-1}

A 1.2.8. a) $\Delta W = RT_0 \ln 2$, $\Delta Q = RT_0 \ln 2$, $\Delta S = R \ln 2$;

b) $\Delta W = RT_0 \frac{1 - 2^{1-\varkappa}}{\varkappa - 1}$, $\Delta Q = 0$, $\Delta S = 0$;

c) $\Delta W = RT_0$, $\Delta Q = C_p T_0$, $\Delta S = C_p \ln 2$

A 1.2.9. $\eta = 0{,}21$

A 1.2.10. $\eta = 0{,}62$

A 1.2.11. $V = 0{,}021$ m^3, $H = 10$ kJ, $S = -1$ kJ K^{-1}, $U = -830$ kJ, $F = -537$ kJ, $G = 283$ kJ

A 1.2.12. $\Delta H = 35{,}0$ kJ, bezogen auf 1 kg, $C_p = 35$ kJ kmol^{-1} K^{-1}

A 1.2.13. $\mathrm{d}H = \delta Q - \mathrm{d}A$, $(\mathrm{d}H)_p = \delta Q$ wegen $\mathrm{d}A = -V\,\mathrm{d}p$

A 1.2.14. $p\,\Delta V = 196{,}6$ kJ je kg, Anteil 10,1%

A 1.2.15. $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$, $\frac{\partial^2 H}{\partial p\, \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$,

$\frac{\partial^2 F}{\partial V\, \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, $\frac{\partial^2 G}{\partial p\, \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

A 1.2.16. $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$, $\frac{\alpha}{\beta\varkappa} = p$

A 1.2.17. $\alpha = \beta = \frac{1}{T} = 0{,}003\,66$ K^{-1}, $\varkappa = 9{,}8 \cdot 10^{-6}$ Pa^{-1}

A 1.2.18. $C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $C_p - C_V = \alpha\beta V p T$

A 1.2.19. $\Delta S = 21{,}7$ kJ K^{-1}, $\Delta F = -6{,}36$ MJ

A 1.2.20. $\Delta S = \frac{xQ}{T}$, $x = 0{,}19$

A 1.2.21. $S_2 - S_1 = R\left(\ln\frac{p_1}{p_2} + 4\ln\frac{T_2}{T_1}\right)$, $x = 0{,}075$

A 1.2.22. $\Delta E_Q = -28$ MJ

A 1.2.23. $\dot{W} = 750$ kW, $\dot{B} = 50$ kW

A 1.2.24. $\Delta\dot{E} = 375$ kW bzw. 408 kW

A 1.2.25. $E_U = U - U_U + p_U(V - V_U) - T_U(S - S_U)$

A 1.2.26. Für verschiedene Werte des Druckes und der Temperatur würde aus $\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0$ auf Grund des ersten Hauptsatzes $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\delta V_1 = 0$ folgen. Da δU_1 und δV_1 willkürlich sind und voneinander nicht abhängen, ergibt sich $T_1 = T_2$, $p_1 = p_2$.

A 1.2.27. $\mathrm{d}U \leqq T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ bedingt für $\delta S = 0, \delta V = 0$ $\delta U \geqq 0$ und damit ein Minimum der inneren Energie U.

A 1.2.28. Wegen (1.2./22b) folgt $\delta F \geqq 0$ für $\delta T = 0$, $\delta V = 0$.

A 1.2.29. $\delta G \geqq 0$ für $\delta p = 0$, $\delta T = 0$

A 1.2.30. Für endotherme Reaktionen ist vielfach entscheidend, daß der Wärmeaustausch bei hohen Temperaturen relativ geringer als nahe der Umgebungstemperatur ist. Dagegen treten bei exothermen Reaktionen infolge der kleinen Temperaturdifferenzen kleine absolute Werte für den Exergieverlust durch Wärmetausch auf.

A 1.2.31. Es ergeben sich die **Helmholtz-Gibbsschen Gleichungen**

$$G - H = T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad F - U = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V.$$

A 1.2.32. Aus der zweiten Helmholtz-Gibbsschen Gleichung folgt mit $\Delta W = -\Delta F$ wegen $\Delta W = (\Delta W)_T = nN_A eE$ mit der Faradayschen Konstanten $F = N_A e$ und $n = 2$

$$-\Delta U = nN_A e\left(E - T\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right), \qquad -\Delta U = (91{,}9 - 20{,}3)\ \mathrm{MJ} = 71{,}6\ \mathrm{MJ}.$$

Die innere Energie verringert sich um die abgegebene thermische Energie.

A 1.2.33. $P = \frac{\dot{m}}{M} RT_1(\tau - 1)\ln\pi$, $P = 424$ MW

A 1.2.34. $\eta \leqq 1 - \pi^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}}$, $\eta \leqq 0{,}761$

A 1.2.35. $\frac{\Delta W}{W} = 0{,}015$

A 1.2.36. $\pi_T = \pi\left(\frac{T_{\mathrm{min}}}{T_u}\right)^{\frac{\varkappa}{\varkappa-1}}$, $\eta = \frac{T_{\mathrm{min}}}{T_u - T_{\mathrm{min}}}$, $\pi_T = 3{,}63$, $\eta = 2$

A 1.2.37. $\eta_{WP} = \frac{\eta_O}{\eta_C} = 2{,}125$

A 1.2.38. $\eta_C = 0{,}49$, $\pi = 40$

A 1.2.39. $P = 32$ kW

A 1.2.40. Bei gleichem Verdichterverhältnis ist der Wirkungsgrad des OTTO-Motors wegen

$$\frac{\varphi^{\varkappa-1}}{\varkappa(\varphi-1)} > 1 \quad \text{für } \varphi > 1$$

stets größer als der des DIESEL-Motors. Nur im Grenzfall $\varphi = 1$ würden beide Wirkungsgrade übereinstimmen.

A 1.2.41. Aus der Definition des Einspritzverhältnisses für den DIESEL-Motor folgt $\eta_{\text{Diesel}}(\pi, \tau) > \eta_{\text{Otto}}$ für $\varphi > 1$.

A 1.2.42. $\eta = 0{,}64$, $\pi_{\text{m}} = 6{,}6$

A 1.2.43. $\eta = 0{,}79$, $\pi_{\text{m}} = 8{,}9$

A 1.3.1. $f = 9N_{\text{A}}$

A 1.3.2. 60, 180, 1

A 1.3.3. $10! = 3628800$, 1

A 1.3.4. $\mathrm{d}N = 9{,}7 \cdot 10^4$

A 1.3.5. $\mathrm{d}w = 0{,}014$; $\mathrm{d}w = \dfrac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, \mathrm{d}\varepsilon$

A 1.3.6. $\dfrac{v_{\max \mathrm{He}}}{v_{\max \mathrm{H_2}}} = \dfrac{\bar{v}_{\mathrm{He}}}{\bar{v}_{\mathrm{H_2}}} = 0{,}710$

A 1.3.7. $W_{\text{kin}} = 3{,}41$ MJ

A 1.3.8. $v_{\max} = 1755, 1245, 471 \text{ m s}^{-1}$

A 1.3.9. $\bar{v} = 2850, 901, 715 \text{ m s}^{-1}$

A 1.3.10. $v_{\max} = 1573 \text{ m s}^{-1}$, $\bar{v} = 1775 \text{ m s}^{-1}$, $\sqrt{\overline{v^2}} = 1925 \text{ m s}^{-1}$

A 1.3.11. $p(250\text{ K}) = 88{,}3$ kPa, $p(300\text{ K}) = 90{,}4$ kPa

A 1.3.12. $N_{\text{A}} = \dfrac{RT \ln 2}{m_{\text{eff}} g H}$, $m_{\text{eff}} = m - \varrho_{\text{F}} V = 0{,}22 \cdot 10^{-16}$ kg,

$N_{\text{A}} = 6{,}0 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$, $H = 12{,}3\ \mu\text{m}$, $\mathrm{d}N_{\text{A}} = 0{,}24 \cdot 10^{16} \text{ kmol}^{-1}$

A 1.3.13. $h = 5{,}729$, $3{,}647$; $6{,}358$, $4{,}047$ km

A 1.3.14. $m = 3{,}10 \cdot 10^{-23}$ kg, $\varrho = 7{,}4 \text{ kg m}^{-3}$

A 1.3.15. $\varrho = 16{,}5 \text{ kg m}^{-3}$

A 1.3.16. $N(r) = \dfrac{f^2 N m_{\text{eff}}\, \mathrm{e}^{-\frac{2\pi^2 f^2 m_{\text{eff}}}{kT}(r_0^2 - r^2)}}{lkT\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{2\pi^2 f^2 m_{\text{eff}} r_0^2}{kT}}\right)}$,

$N(0{,}1) = 229 N(0)$, in der 5 mm dicken Randschicht befinden sich 118 g Protein.

A 1.3.17. $U = 314 \text{ J} \ll E_0 = 3 \cdot 10^{13}$ J

A 1.3.18. $0{,}896 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bzw. $1{,}022 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

A 1.3.19. $F = -2{,}46$ J, $S = 0{,}0017 \text{ J K}^{-1}$, $H = 0{,}25$ J

A 1.3.20. $Z_{\text{Rot}} = \left(\dfrac{8\pi^2}{h^3 \tau}\right)^N \sqrt{2\pi k T}^{3N} \sqrt{I_\xi I_\eta I_\zeta}^N$

A 1.3.21. $Z_{\text{Rot}} = \dfrac{(8\pi^2 I k T)^N}{h^{2N}}$

A 1.3.22. $\Delta S = 3{,}2$ kJ K^{-1}, $\Delta U = 2{,}08$ kJ

A 1.3.23. $\Delta F = -681$ kJ, $\Delta S = 1{,}1$ kJ K^{-1}

A 1.3.24. $\sqrt{\overline{\Delta T^2}} = 110$ K, $\sqrt{\overline{\Delta p^2}} = 0{,}034$ Pa, $\sqrt{\overline{\Delta S^2}} = 7{,}6 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}

A 1.3.25. $\sqrt{\overline{\Delta G^2}} = RS^2 \dfrac{T^2}{NC_V} + \varkappa kpVT - 2k \dfrac{SRT^2}{C_V}$, $\sqrt{\overline{\Delta G^2}} = 5 \cdot 10^{-15}$ J

A 1.3.26. $\dfrac{1}{\sqrt{N}} = 0{,}193 \cdot 10^{-3}$, $\Delta N = 5{,}186 \cdot 10^3$

A 1.3.27. $I = n\sqrt{\overline{\Delta I^2}} = n\sqrt{\dfrac{kT}{2ptR}} = 5{,}1 \cdot 10^{-13}$ A $(n = 5)$

A 1.3.28. $N = 1{,}45 \cdot 10^4$, $\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{N} = 120$

A 1.3.29. $\sqrt{\overline{\Delta N^2}} = 10^4$, $\Phi(1) = 0{,}841$, d. h. knapp 16%

A 1.3.30. $\sqrt{\overline{\Delta p^2}} = 3 \cdot 10^{-10}$ Pa, $\dfrac{\sqrt{\overline{\Delta p^2}}}{p} = \sqrt{\dfrac{\varkappa}{N}} = 2{,}4 \cdot 10^{-8}$

A 1.3.31. Für kleine Auslenkungen folgt $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{\dfrac{kT}{mgl}}$; $\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$.

A 1.3.32. $D = \dfrac{2kT}{x^2} = 1{,}38 \cdot 10^{-14}$ N m^{-1}

A 1.3.33. $\nu = 330$ s^{-1}

A 1.3.34. $d\nu = \dfrac{N_A}{V}\sqrt{\dfrac{RT}{2\pi M}} \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta$

A 1.4.1. $T = 2{,}91$ K

A 1.4.2. $s = 6$

A 1.4.3. $C_{V\text{Osz}} = 0{,}05R$

A 1.4.4. $T \gtrapprox \dfrac{3}{2} T_0 = 3400$ K

A 1.4.5. $C_{V\text{Osz}} = 0{,}81R$

A 1.4.6. $C_{V\text{Rot}} = R(1 + 10^{-6})$, $C_{V\text{Osz}} = 0{,}03R$

A 1.4.7. $C_{V\text{Osz}} = 0{,}051R$

A 1.4.8. $T \gg T_R = 29$ K

A 1.4.9. $T_R = 15{,}4$ K, $U = 14{,}53R$

A 1.4.10. $C_{V\text{Rot}} = 0{,}8R$

A 1.4.11. $C_{V\text{Rot}} = 1{,}021R$

A 1.4.12. $C_{V\text{Rot}} = 1{,}1R$, $T_{\max} = 0{,}81T_R$, $T_{\max} = 12{,}5$ K

A 1.4.13. $C_V = \dfrac{2}{3} R \left(\dfrac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$, $C_V = 0{,}21R$

A 1.4.14. $C_V = 3{,}08R$

A 1.4.15. $$Z = \left[\frac{4\sqrt{\pi}}{3}\, e\, \frac{V}{N}\, \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\frac{T}{T_R}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_{i=1}^{g} \frac{e^{-\frac{T_i}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_i}{T}}}\right]^N$$

A 1.4.16. $\tau = 12, 3, 2, 3, 12$

A 1.4.17. $C_V = 3{,}98R$

A 1.4.18. $$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha\beta p V T$$

A 2.1.1. $2r_S = 2{,}9 \cdot 10^{-10}$ m

A 2.1.2. $p_Z = 492$ Pa

A 2.1.3. $n = 0{,}182$, $p = 9{,}05$ MPa

A 2.1.4. reales Gas 87 °C, ideales Gas 65 °C

A 2.1.5. $p_Z = 16$ MPa

A 2.1.6. $2r_S = 2{,}9 \cdot 10^{-10}$ m

A 2.1.7. $\alpha = 0{,}0032\ \mathrm{K^{-1}}$, $\beta = 0{,}0033\ \mathrm{K^{-1}}$, $\varkappa = 0{,}19 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{Pa^{-1}}$

A 2.1.8. $$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{VR}{V_0\left(RT + bp - \frac{2a}{V}\right)},\ \beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{p_0}\frac{R}{V-b},$$

$\alpha = 0{,}00352\ \mathrm{K^{-1}}$, $\beta = 0{,}00367\ \mathrm{K^{-1}}$

A 2.1.9. $\Delta S_{\mathrm{real}} - \Delta S_{\mathrm{ideal}} = 0$, $\Delta U_{\mathrm{real}} - \Delta U_{\mathrm{ideal}} = 0$

A 2.1.10. $T_B = 515$ K

A 2.1.11. $B(300) = -0{,}23\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}$, $B(700) = 0{,}08\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}$

A 2.1.12. $\Delta F = 8{,}96$ kJ, $\Delta S = -22{,}4\ \mathrm{J\ K^{-1}}$, $\Delta U = -107$ J,
ideales Gas: $\Delta F = 6{,}48$ kJ, $\Delta S = -16{,}2\ \mathrm{J\ K^{-1}}$, $\Delta U = 0$

A 2.1.13. $C_p = 20{,}9\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}}$, $C_V = 12{,}5\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}}$, $\varkappa = 1{,}66$

A 2.1.14. $\Delta C_p = 0{,}04\ \mathrm{kJ\ kmol^{-1}\ K^{-1}}$

A 2.1.15. Aus der Konstanz der Entropie folgt für $n = 0{,}04$ $V = 9{,}0\ \mathrm{dm^3}$.

A 2.1.16. Im kritischen Zustand ist $B = -19V_k/24$. Für HCl folgt $B = -0{,}0475\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}}$, relative Abweichung $-0{,}791$.

A 2.1.17. a) $N = 2{,}37 \cdot 10^{18}$, b) $N = 2{,}61 \cdot 10^{18}$

A 2.1.18. ideales Gas $\Delta F = -45{,}2$ kJ, reales Gas $\Delta F = -48{,}6$ kJ

A 2.1.19. ideales Gas $\Delta U = 8{,}17$ kJ, reales Gas $\Delta U = 9{,}00$ kJ

A 2.1.20. ideales Gas $\Delta H = 11{,}7$ kJ, reales Gas $\Delta H = 13{,}7$ kJ

A 2.1.21. $F = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$ N

A 2.1.22. $G = G_{\mathrm{ideal}} + npB$

A 2.1.23. ideales Gas $N = 2{,}84 \cdot 10^{24}$, reales Gas $N = 2{,}75 \cdot 10^{24}$

A 2.1.24. $U = 7{,}9$ kJ mit

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{500} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}\ K^{-1}},$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{600} = 8{,}5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3\ kmol^{-1}\ K^{-1}}$$ nach Tabelle zu 2.1.3.

A 2.1.25. $\Delta p = 4{,}3$ MPa

A 2.1.26. $S = S_{\text{ideál}} - \frac{R}{V} \frac{\partial}{\partial T} (BT),$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_{V\,\text{ideal}} - \frac{RT}{V} \frac{\partial^2 (BT)}{\partial T^2},$$

$$C_p = C_V + R + 2p \frac{\partial B}{\partial T}$$

Beim Lennard-Jones-Gas ist C_V im Gegensatz zum van-der-Waalsschen Gas temperaturabhängig.

A 2.1.27. $\Delta p = -2{,}91$ MPa

A 2.1.28. $T_{\text{inv}} = 2a/Rb$ mit 208, 841, 1032 K

A 2.1.29. $F = F_{\text{ideal}} + RT \left(\frac{B}{V} + \frac{C}{2V^2} + \cdots\right)$

A 2.1.30. $B = \frac{N_1^2}{(N_1 + N_2)^2} B_1 + \frac{N_2^2}{(N_1 + N_2)^2} B_2 + \frac{2N_1^2 N_2^2}{(N_1 + N_2)^4} B_{12},$

$B = -0{,}034$ m^3 kmol^{-1}

A 2.1.31. $C_V = C_{V\,\text{ideal}} - 2RT \left(\frac{1}{V} \frac{\partial B}{\partial T} + \frac{1}{2V^2} \frac{\partial C}{\partial T} + \cdots\right)$

$$-RT^2 \left(\frac{1}{V} \frac{\partial^2 B}{\partial T^2} + \frac{1}{2V^2} \frac{\partial^2 C}{\partial T^2} + \cdots\right),$$

$$C_p = C_{p\,\text{ideal}} - T \left(p \frac{\partial^2 B'}{\partial T^2} + \frac{p^2}{2} \frac{\partial^2 C'}{\partial T^2} + \cdots\right)$$

A 2.2.1. V_1 und V_2 liefern b aus (2.2.1./9). Durch Einsetzen von RT_0 aus (2.2.1./8) in (2.2.1./7) ergibt sich

$$a = \frac{p_S V_1^2 V_2^2}{V_1 V_2 - b\,(V_1 + V_2)}.$$

Damit kann R aus (2.2.1./8) bestimmt werden.

A 2.2.2. $\Delta T = 2{,}56$ K

A 2.2.3. $T_S = -0{,}009\,°$C

A 2.2.4. $Q = 2{,}4$ MJ kg^{-1}

A 2.2.5. $p = 130{,}5$ kPa

A 2.2.6. $C_G = C_p - \frac{Q}{T}$, $C_G = -75$ kJ kmol^{-1}

A 2.2.7. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_G = \frac{1}{p}\left(R - \frac{Q}{T}\right)$, $\Delta V = -5{,}1$ m^3 kmol^{-1}

A 2.2.8. $T_S = 99{,}641$, 99,917, 100,193, 100,469 °C

A 2.2.9. $T = -45{,}7$ K, $x = 0{,}124$

A 2.2.10. $x = 0{,}18$

A 2.2.11. $x = 0{,}069$

A 2.2.12. $x = 0{,}314$, $x = 0{,}338$

A 2.2.13. $x = 0{,}28$

A 2.2.14. $x = 0{,}077$

A 2.2.15. Je Kilogramm folgt $H'' - H' = 1{,}9913$ MJ,
$U'' - U' = 1{,}7946$ MJ, $p(V'' - V') = 0{,}1967$ MJ

A 2.2.16. $p_1 = 1{,}48$ MPa, $\Delta Q = -106{,}2$ MJ

A 2.2.17. $x = 0{,}44$

A 2.2.18. $x = 0{,}60$, $Q_{01} = 89{,}1$ MJ, $W_{01} = -6{,}98$ MJ

A 2.2.19. $T = 471$ K, $S_0 = 43{,}8$ kJ K^{-1}, $S_1 = 84{,}3$ kJ K^{-1}, $H_0 = 18{,}2$ MJ,
$H_1 = 32{,}0$ MJ, $Q_{01} = 19{,}1$ MJ, $H_t = 12{,}9$ MJ, $A_{01} = 5{,}3$ MJ

A 2.2.20. $x_1 = 0{,}592$, $T_0 = 120{,}2\,°\mathrm{C}$, $T_1 = 99{,}6\,°\mathrm{C}$

A 2.2.21. $x = 0{,}0089$, $T = 45{,}8\,°\mathrm{C}$

A 2.2.22. $\eta = 1 - \dfrac{H_1 - H_2}{H_0 - H}$, $H_3 = H_2$; $W = H_0 - H_1$, $H_0 = 3{,}12$ MJ,
$H_1 = 2{,}14$ MJ, $H_2 = 0{,}19$ MJ; $\eta = 0{,}344$, $W = 0{,}98$ MJ

A 2.2.23. $\eta = 0{,}253$, $W = 0{,}98$ MJ

A 2.2.24. $|A| = 10$ kJ, $Q = 2{,}5$ MJ bei 1 kPa, $Q = 1{,}3$ MJ bei 100 kPa

A 2.2.25. $Q = 380$ kJ, $-W = 35$ kJ

A 2.2.26. $-\dot{Q}_{12} = 10{,}92$ kW

A 2.2.27. $-W = 49{,}5$ kJ, $Q_{30} = 378{,}5$ kJ, $-Q_{12} = 429$ kJ, $\zeta = 8{,}7$

A 2.2.28. $-W = 51{,}1$ kJ

A 2.2.29. $x = 0{,}336$

A 2.2.30. $Q = 82$ kJ

A 2.3.1. $K_p = 28$ N m^{-2}, $p_\mathrm{N} = 760$ N m^{-2}

A 2.3.2. $T = 74$ K

A 2.3.3. $N_\mathrm{H} = 4 \cdot 10^9$

A 2.3.4. $\Delta H = 496$ kJ mol^{-1}

A 2.3.5. $\Delta Q = 15{,}5$ kJ mol^{-1}

A 2.3.6. $\zeta_{\mathrm{Cl}_2} = 3{,}07$

A 2.3.7. $\zeta_\mathrm{H} = -3{,}63$, $\zeta_\mathrm{Cl} = 1{,}70$

A 2.3.8. $\lg K_p = -70{,}7$

A 2.3.9. $\sum\limits_i n_i \lg \dfrac{p_i}{p_0} = \lg K_p = -0{,}434 \left(\sum\limits_i \dfrac{n_i H_{i0}}{RT} - \sum\limits_i \dfrac{n_i S_{i0}}{R}\right)$;
$p_\mathrm{CO} = 160$ Pa, $p_{\mathrm{O}_2} = 80$ Pa

A 2.3.10. $\lg K_p = -0{,}975$, $p_{\mathrm{H_2O}} = 120$ kPa

A 2.3.11. $\Delta S = -92{,}9$ kJ K^{-1}

A 2.3.12. $2S_{\mathrm{H}_2} + S_{\mathrm{O}_2} - 2S_{\mathrm{H}_2} = (2 \cdot 124{,}8 + 205{,}6 - 2 \cdot 185{,}9)$ kJ K^{-1} $= 83{,}4$ kJ K^{-1}

A 2.3.13. $c_\mathrm{H} = 0{,}65$, $c_{\mathrm{H}_2} = 0{,}35$, $c_\mathrm{H}/(2c_{\mathrm{H}_2} + c_\mathrm{H}) = 0{,}48$

A 2.3.14. $c_\mathrm{H} = 0{,}295$, $c_{\mathrm{H}_2} = 0{,}705$

A 2.3.15. $\zeta_{\mathrm{Osz}} = -\sum_i \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1\right)^2} \ln T - \sum_i \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}\right)$

A 2.3.16. $\zeta_{\mathrm{Osz}} = -5{,}64$

A 2.3.17. $\varepsilon_{\mathrm{D}} = 4{,}49$ eV

A 2.3.18. $K_p = \left(\frac{m_{\mathrm{DCl}} m_{\mathrm{HBr}}}{m_{\mathrm{HCl}} m_{\mathrm{DBr}}}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{I_{\mathrm{DCl}} I_{\mathrm{HBr}} \nu_{\mathrm{HCl}} \nu_{\mathrm{DBr}}}{I_{\mathrm{HCl}} I_{\mathrm{DBr}} \nu_{\mathrm{DCl}} \nu_{\mathrm{HBr}}}$

A 2.3.19. $\alpha = 0{,}085$

A 2.3.20. $c_2 = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$

A 2.3.21. $\alpha = 1{,}4 \cdot 10^{-87}$. Die Ladungsträger sind nicht durch das Gleichgewicht der thermischen Ionisation zu erklären.

A 2.3.22. $U = \frac{4\pi^5 \tau V k^4 T^4}{15 c^3 h^3}$, $G = 0$, $\mu = 0$ ($\tau = 1$ bei linear polarisiertem, $\tau = 2$ bei elliptisch polarisiertem oder unpolarisiertem Licht)

A 2.4.1. $\Delta T = -0{,}69$ K

A 2.4.2. $\Delta p = 1{,}0$ kPa

A 2.4.3. $m_{\mathrm{S}}/m_{\mathrm{L}} = 0{,}05$

A 2.4.4. $Q = 13{,}3$ kJ

A 2.4.5. $\frac{|p_{\mathrm{el}}|}{\pi + |p_{\mathrm{el}}|} = 0{,}08$, $\pi + |p_{\mathrm{el}}| = 243$ kPa, $\pi = 224$ kPa

A 2.4.6. $m = 9{,}7 \cdot 10^5$ kg

A 2.4.7. $p = 2{,}3$ kPa

A 2.4.8. $c = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$

A 2.4.9. $\delta G_i = kT(N_i + \delta N_i) \ln \frac{N_i + \delta N_i}{N_0} - kTN_i \ln \frac{N_i}{N_0}$, $\delta N_i = N_i$,

$N_0 = \frac{N_{\mathrm{A}}}{18}$, $N_i = \frac{50 \cdot 10^{-3}}{342} N_{\mathrm{A}}$, $\delta G_i = -2{,}06$ kJ

A 2.4.10. $N_i = 2{,}1 \cdot 10^{16}$

A 2.4.11. $n' = 0{,}14$ kmol m^{-3}

A 2.4.12. pH $= 8{,}72$, $\gamma = 1{,}05 \cdot 10^{-4}$

A 2.4.13. $n' > 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ kmol m^{-3}

A 2.4.14.

K	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
n' in kmol m^{-3}	γ				
1	0,00003	0,0001	0,0003	0,0010	0,0032
0,1	0,0001	0,0003	0,0010	0,0032	0,0100
0,01	0,0003	0,0010	0,0032	0,0100	0,0311
0,001	0,0010	0,0032	0,0100	0,0311	0,095

A 2.4.15. $D = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ m

A 2.4.16. $T_E = -1{,}65\,°C$

A 2.4.17. $\frac{1}{D^2} = \frac{e^2}{\varepsilon_0 VkT} \sum_i Z_i^2 N_i$, $D = 3{,}3 \cdot 10^{-10}$ m

A 2.4.18. $p = 820$ kPa

A 2.4.19. $D \gg \bar{r}$ bzw. $\frac{N}{V} \ll \frac{\varepsilon^2 k^3 T^3}{D^6}$

A 2.4.20. $\delta Q = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

A 2.4.21. $n'_{OH} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ kmol m^{-3}, $\gamma = \frac{n'_{OH}}{n'} = 0{,}028$, pH $= 11{,}45$

A 2.4.22. Aus dem Lösungsdruck für einen starken Elektrolyten folgt

$$\Delta T = RT_E{}^2 \frac{2n_S - \frac{1}{24\pi} \sqrt{\frac{N_a}{V}} \left(\frac{2e^2 n_S}{\varepsilon kT}\right)^{\frac{3}{2}}}{n_L Q}, \quad \Delta T = -0{,}77 \text{ K}$$

A 3.1.1. $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}_s + \boldsymbol{A}_a$, $\boldsymbol{A}_s = \frac{1}{2}(\boldsymbol{A} + \boldsymbol{A}^T)$, $\boldsymbol{A}_a = \frac{1}{2}(\boldsymbol{A} - \boldsymbol{A}^T)$

A 3.1.2. $\boldsymbol{J}_{Qi} = -\sum_{j=x,y,z} \lambda_{ij} \operatorname{grad}_j T \quad (i = x, y, z)$

A 3.1.3. $\triangle c = \operatorname{div} \operatorname{grad} c = \nabla \cdot \nabla c$, in Cartesischen Koordinaten

$$\triangle c = \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial^2}{\partial i^2} c$$

A 3.1.4. $\boldsymbol{AB} = \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ -\delta & 0 \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{BA} = \begin{pmatrix} -2 & -1 \\ \delta & 0 \end{pmatrix}$

A 3.1.5. $\boldsymbol{Ab} = \begin{pmatrix} -2 \\ \delta \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{b}^T\boldsymbol{A} = (-2 \quad -1)$

A 3.1.6. Ist $(\boldsymbol{A})_{ij} = a_{ij}$, $(\boldsymbol{b})_i = b_i$, so folgt $(\boldsymbol{A} \cdot \nabla)_i = \sum_{j=x,y,z} a_{ij} \frac{\partial}{\partial j}$,

$$(\boldsymbol{A} \cdot \nabla) \cdot \boldsymbol{b} = \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=x,y,z} a_{ij} \frac{\partial b_i}{\partial j} = \boldsymbol{A} : \nabla \boldsymbol{b}$$

A 3.1.7. $\operatorname{div} c\boldsymbol{a} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial c a_i}{\partial i} = c \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial a_i}{\partial i} + \sum_{i=x,y,z} a_i \frac{\partial c}{\partial i}$

A 3.1.8. $\operatorname{div} \boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{B} = \sum_{j=x,y,z} a_j \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial b_{ji}}{\partial i} + \sum_{i=x,y,z} b_{ij} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial a_i}{\partial j}$

A 3.1.9. $(\operatorname{div} \boldsymbol{a} \circ \boldsymbol{b})_i = \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial a_j b_i}{\partial j} = \sum_{j=x,y,z} a_j \frac{\partial b_i}{\partial j} + \sum_{j=x,y,z} b_i \frac{\partial a_j}{\partial j}$

A 3.1.10. $\operatorname{div}(c\boldsymbol{a} \circ \boldsymbol{b}) = c \operatorname{div}(\boldsymbol{a} \circ \boldsymbol{b}) + \boldsymbol{b}(\boldsymbol{a} \cdot \operatorname{grad} c)$

$= c\boldsymbol{a} \operatorname{grad} \boldsymbol{b} + \boldsymbol{b} \operatorname{div}(c\boldsymbol{a}) = \boldsymbol{a} \operatorname{grad} c\boldsymbol{b} + c\boldsymbol{b} \operatorname{div} \boldsymbol{a}$

A 3.1.11. a) $\dot{m}_i' = -0{,}375$ kg m^{-3} s^{-1}, b) $\dot{m}_i' = -0{,}555$ kg m^{-3} s^{-1}

A 3.1.12. $\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} c = 0$

A 3.1.13. $\frac{d\varrho}{dt} = -1{,}44 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

A 3.1.14. $\frac{d\varrho}{dt} = 46{,}6 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

A 3.1.15. $\frac{\partial v}{\partial r} = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

A 3.1.16. $\frac{\partial \hat{c}_1}{\partial t} = -\frac{\partial \hat{c}_2}{\partial t} = 0{,}0293$, Dampfanteil wächst

A 3.1.17. $\sum_i \dot{m}_i' = 0$ nach dem Gesetz über die Erhaltung der Masse,

$$\sum_i \operatorname{div} J_{i\mathrm{D}} = \sum_i \operatorname{div} \varrho_i v_i - \operatorname{div} \varrho \boldsymbol{v} = -\sum_i \frac{\partial \varrho_i}{\partial t} - \operatorname{div} \varrho \boldsymbol{v} = -\frac{\partial \varrho}{\partial t} - \operatorname{div} s\boldsymbol{v}$$

A 3.1.18. Es können nur Druckänderungen auftreten: $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial \varrho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t}$. Bei einem inkompressiblen Medium folgt $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0$ und damit $\operatorname{div} \boldsymbol{v} = 0$.

A 3.1.19. $\boldsymbol{J} = \sum_i e_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} = \sum_i e_i \varrho_i (\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}) = \sum_i e_i \varrho_i \boldsymbol{v}_i - e\boldsymbol{v}$. Wegen $e = 0$ für das elektrisch neutrale System folgt $\boldsymbol{J} = \sum_i e_i \varrho_i \boldsymbol{v}_i$.

A 3.1.20. Die Massebilanzgleichung (3.1.4./4) kann auf beiden Seiten mit e_i multipliziert werden. Bei allen chemischen Reaktionen bleibt die Ladung erhalten. Damit ergibt sich

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \varrho_i e_i}{\partial t} = -\sum_i \operatorname{div} e_i \varrho_i \boldsymbol{v}_i = -\operatorname{div} \left(\sum_i \boldsymbol{J}_{i\mathrm{D}} + e\boldsymbol{v}\right) = -\operatorname{div} (\boldsymbol{J} + e\boldsymbol{v}).$$

A 3.1.21. a) $\operatorname{grad} p = 0$, $p = \text{const}$, b) $\operatorname{grad} p = \varrho \boldsymbol{g}$, $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} = 0$, $\frac{\partial p}{\partial z} = \varrho g$, $p = \varrho g z + \text{const}$. Setzt man p an der Oberfläche gleich Null, so ist bei der vertikal nach unten weisenden z-Achse in der Tiefe h $p = \varrho g h$, für Wasser in 100 m Tiefe $p = 981$ kPa.

A 3.1.22. Bei konstanter Temperatur ist $dG = V\,dp = \frac{dp}{\varrho}$ (je kg); nach der EULERschen Gleichung folgt $\operatorname{grad} p = \varrho \boldsymbol{g}$, $\frac{\nabla p}{\varrho} = \nabla G$, woraus im Erdschwerefeld $\nabla g z = \boldsymbol{g}$ folgt $\nabla(G - gz) = 0$, $G = \text{const} + gz$, $G(100 \text{ m}) - G(0) = 0{,}981 \text{ kJ kg}^{-1}$.

A 3.1.23. $v_x = -\omega y$, $v_y = \omega x$, $v_z = 0$. Damit folgen die Gleichungen $\omega^2 x = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x}$, $\omega^2 y = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial y}$, $-g = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial z}$ mit der Lösung $p = \frac{\omega^2 \varrho}{2} (x^2 + y^2) - g\varrho z + \text{const}$. Die Oberfläche ist damit durch $z = \frac{\omega^2}{2g} (x^2 + y^2)$ bestimmt; $h = 8{,}05$ cm.

A 3.1.24. Für die adiabatische Bewegung gilt $\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{grad} S = 0$. Nach Multiplikation mit ϱ wird diese Gleichung zur Kontinuitätsgleichung addiert:

$$\frac{\partial \varrho S}{\partial t} + \operatorname{div} \varrho S \boldsymbol{v} = 0$$

A 3.1.25. $\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \nabla)\,\boldsymbol{v} = -\frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} p + \frac{\eta}{\varrho} \triangle \boldsymbol{v}$

A 3.1.26. $(\boldsymbol{v} \cdot \nabla)\,\boldsymbol{v} = 0$, $p = \text{const}$, $v_x = ay + b$, $v = v_x = u \frac{y}{h}$, $\bar{v} = \frac{u}{2}$

A 3.1.27. $v = v_x(y),\ \frac{\partial p}{\partial y} = 0,\ \frac{\partial^2 v(y)}{\partial y^2} = \frac{1}{\eta}\frac{\partial p(x)}{\partial x};\ v = \frac{1}{2\eta}\frac{\partial p}{\partial x} y^2 + ay + b;$

mit Randbedingungen nach Bild 3.1.5

$v = -\frac{1}{2\eta}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\left(\frac{h^2}{4} - y^2\right),\ \bar{v} = -\frac{h^2}{12\eta}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x},\ \Delta p = 1{,}2\ \mathrm{kPa\ m^{-1}}\ \Delta x$

A 3.1.28. $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{1}{\eta}\frac{\partial p}{\partial z},\ v = \frac{1}{4}\frac{\partial p}{\partial z}(R^2 - r^2),\ Q = \frac{\pi\varrho}{8\eta}\frac{\partial p}{\partial z} R^4,$

$Q = 24{,}5\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$

A 3.1.29. $v_x = -\frac{1}{2\eta}\frac{\Delta p}{\Delta z}\left(\frac{h^2}{4} - y^2\right),\ \bar{v} = -\frac{1}{12\eta}\frac{\Delta p}{\Delta z} h^2$, Druckabfall $0{,}576\ \mathrm{Pa\ m^{-1}}$,

$\sigma_S = \frac{5}{\eta T}\left(\frac{\Delta p}{\Delta z}\right) h^3,\ \sigma_S = 0{,}0686\ \mathrm{J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}}$

A 3.1.30. $\sigma_S abh = \frac{ab\eta}{hT} v_0^2,\ \sigma_S = 25 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{J\ K^{-1}\ s^{-1}}/abh$

A 3.1.31. $\sigma_S = 5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{J\ K^{-1}\ m^{-3}\ s^{-1}}$

A 3.1.32. $\sigma_S = \frac{1}{T}\ \mathrm{grad}\ \frac{1}{T} \cdot \boldsymbol{J}_{Q\mathrm{r}},\ \sigma_S = 1{,}05 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{J\ K^{-1}\ m^{-3}\ s^{-1}}$

A 3.1.33. $\sigma_S = -\frac{\mathrm{grad}\ \Phi}{T}\sum_i e_i\varrho_i(\boldsymbol{v}_i - \boldsymbol{v}),\ v = 4{,}8\ \mathrm{m\ s^{-1}},$

$\sigma_S = 0{,}105 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{J\ K^{-1}\ m^{-3}\ s^{-1}}$

A 3.2.1. 6,1 mg Kochsalz je Kubikmeter

A 3.2.2. $\frac{\mathrm{d}\hat{c}}{\mathrm{d}z} = -1{,}7 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{m^{-1}}$

A 3.2.3. $L_{ii} = 1{,}52 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{kg\ m^{-3}\ s\ K}$

A 3.2.4. $N = 5{,}9 \cdot 10^{28}\ \mathrm{m^{-3}}$, nicht nur die Elektronen sind an der Leitung beteiligt.

A 3.2.5. $N_i = 1{,}8 \cdot 10^{29}\ \mathrm{m^{-3}}$

A 3.2.6. $v = 54\ \mathrm{\mu m\ s^{-1}}$

A 3.2.7. $\sqrt{\overline{z^2}} = 2{,}28\ \mathrm{cm}$

A 3.2.8. $t = 10^5\ \mathrm{s}$

A 3.2.9. $D = 8{,}17 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$

A 3.2.10. $\varrho_i v_i = L_{ii} X_{iT},\ L_i = D_i \frac{N M_i^2}{N_A R}$; im Falle des mechanischen Gleichgewichtes grad $\Phi = 0$ nebst grad $p = 0$ folgt $X_{iT} = -\frac{R}{M_i}\frac{\mathrm{grad}\ \varrho_i}{\varrho_i} - \frac{e_i\ \mathrm{grad}\ \Phi_{\mathrm{Diff}}}{T}$,
$\varrho_i v_i = -D_i\ \mathrm{grad}\ \varrho_i \mp \varrho_i b_i\ \mathrm{grad}\ \Phi_{\mathrm{Diff}}$; $J = 0$ nebst $\varrho_2\ \mathrm{grad}\ \varrho_1 = \varrho_1\ \mathrm{grad}\ \varrho_2,\ e_1\varrho_1 = -e_2\varrho_2 = Ne$ führt auf $\mathrm{grad}\ \Phi_{\mathrm{Diff}} = \frac{(D_2 - D_1)\ \mathrm{grad}\ \varrho_1}{\varrho_1(b_1 + b_2)},\ |v_1| = |v_2| = \frac{b_1 + b_2}{2} \times |\mathrm{grad}\ \Phi|$.

A 3.2.11. $v = 2{,}53 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$

A 3.2.12. $D = 1{,}4 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}}$

A 3.2.13. $N_+Z_+ = N_-Z_- = N,\quad I = ANe(b_+ + b_-)\ E,\quad \gamma = N(b_+ + b_-)\ e$; die Ionen in $V = A\ \Delta l$ werden in der Zeit Δt ersetzt. Es folgt $\frac{\Delta l}{\Delta t} = b_+ E = \frac{b_+}{b_+ + b_-}\frac{I}{NeA}$,
$\frac{b_+}{b_+ + b_-} = \frac{NeA}{I}\frac{\Delta l}{\Delta t},\ b_+ = 46{,}8 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2\ s^{-1}\ V^{-1}},\ b_- = 68{,}8\ \mathrm{m^2\ s^{-1}\ V^{-1}}.$

A,3.2.14. $b_1 - b_2 = \frac{F}{R}\left(D_1 - \frac{M_2}{M_1} D_2\right)$

A 3.2.15. $\frac{\partial T}{\partial z} = 0{,}32 \text{ K m}^{-1}$

A 3.2.16. $\Delta\Phi = 20{,}4\ \mu\text{V}$

A 3.2.17. $J_\pi = 6{,}0 \text{ kW m}^{-2}$

A 3.2.18. Die beiden Reaktionen können durch Kreuzeffekte beschleunigt oder verzögert werden.

A 3.2.19. Zwischen der chemischen Reaktion (skalare Größe) und der Wärmeleitung (Vektor) ist auf Grund der Symmetriebeschränkung kein Kreuzeffekt möglich. Chemische Reaktionen legen die Richtung des Wärmestromes nicht fest.

A 3.2.20. Es ist kein Kreuzeffekt möglich. Diffusionsströme bei chemischen Prozessen haben ihre Ursache in den Randbedingungen.

A 3.2.21. $\text{grad}\, \boldsymbol{v} = \text{grad}\, \boldsymbol{v}^s + \text{grad}\, \boldsymbol{v}^a$, $\text{grad}\, \boldsymbol{v}^s = \frac{1}{3} \text{div}\, \boldsymbol{v}\ \mathbf{1} + (\text{grad}^0 \boldsymbol{v})^s$, $\boldsymbol{\pi} : \text{grad}\, \boldsymbol{v} = \eta\, \text{div}\, \boldsymbol{v} + \pi^{0s} (\text{grad}^0 \boldsymbol{v})^s$; $\eta\, \text{div}\, \boldsymbol{v}$ charakterisiert die Wirkung der Volumenviskosität.

A 3.3.1. $\delta H = 0,\ \delta^2 H > 0$

A 3.3.2. $V_L = -\delta F$

A 3.3.3. $\delta U \leqq 0,\ \delta^2 U > 0,\ \delta S = 0,\ \delta V = 0$

A 3.3.4. $T = -\frac{W_2 - W_1}{k \ln \frac{n_2}{n_1}}$, $T = -16700$ K

A 3.3.5. $\frac{dX}{dt} = -aX,\ X = X_0\, e^{-a(t-t_0)}$

Der konventionelle Strahler, d. h. $E = 0$, ist für $a > 0$ stabil; $X = |E|$ wächst für $t > t_0$ nur, wenn $a < 0$ ist. Bei zunehmender Pumpleistung tritt ein Sprung in der Intensität der emittierten Strahlung auf, der durch $a = 0$, d. h. durch den Stabilitätsübergang, gekennzeichnet ist.

A 3.3.6. $\frac{dX_2}{dX_1} = \frac{X_2(X_1 - 1)}{A_0 X_1 (1 - X_2)}$

A 3.3.7. $A + X_i \xrightarrow{k_{iA}} 2X,\ B + X_i \xrightarrow{k_{iB}} C,$

$\dot{n}_{iX} = (k_{iA} n_A - k_{iB} n_B)\, n_{iX},\ n_A = n_0 - \sum_j n_{jX},$

$\dot{n}_{iX} = (k_{iA} n_0 - k_{iB} n_B)\, n_{iX} - k_{iA} \sum_j n_{iX} n_{jX}$

Bei unbegrenztem Vorrat ist n_A konstant und daher

$n_{iX} = \text{const} \exp (k_{iA} n_0 - k_{iB} n_A)(t - t_0).$

Es setzt sich die Komponente durch, für die $k_{iA} n_0 - k_{iB} n_B$ am größten ist.

A 3.3.8. $\dot{Y} = G(X, Y, t),\ G(X, Y, t) = -\frac{\gamma}{m} Y + \frac{1}{m} F(X, t) - \omega_0^2 X$ mit $X = x,\ \dot{x} = Y$

A 3.3.9. $X \xrightarrow{k_1} X^*,\ X^* + 2X \xrightarrow{k_2} 3X;$

$\dot{C} = -k_1 C + k_2 C^2 C^* + k_0 (C_0 - C_1),$

$\dot{C}^* = k_1 C - k_2 C^2 C^*$; führt auf Brüsselator-Gleichung

A 3.3.10. $X + K \xrightarrow{k_1} XK,\ 2X + KX \xrightarrow{k_2} 3X + K,$

$\dot{C}_1 = -k_1 C_1 C_K + k_2 C_1^2 C_2 + k_0(C_0 - C_1),$

$\dot{C}_2 = k_1 C_1 C_K - k_2 C_1^2 C_2$ (Brüsselator)

A 3.3.11. $\delta^2 S = -0{,}56\ \mathrm{J\ kg^{-1}\ K^{-1}}$

A 3.3.12. Aus $J_i = \sum\limits_j L_{ij} X_j$ folgt $\dfrac{dP}{dt} \leqq 0$

A 3.3.13. $W = 20^{10^6} = 10^{1301 \cdot 10^6},\ I = 4321{,}8$

A 3.3.14. $P = 6 \cdot 10^{-218}$ bzw. $3 \cdot 10^{-435}$, d. h. völlig unwahrscheinlich

A 3.3.15. $\delta \varepsilon I \leqq 0$ bedeutet $\delta \left(C - \dfrac{I}{I_{\text{ist}}} C\right) \leqq 0.$

Aus $\delta F = \delta(U - TS)$ folgt $C = U,\ S = I,\ T = C/I_{\text{ist}},\ F = \varepsilon I.$

A 3.3.16. $\dfrac{d}{dt}\, \delta^2 S \geqq 0$

A 4.1.1. $z = 15{,}40$ m, $T/T_0 = e^{-2\pi} = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$

A 4.1.2. $z = 7{,}71$ m, $T/T_0 = e^{-\pi} = 0{,}0432$

A 4.1.3. $z = 3{,}8$ cm

A 4.1.4. $$T(x, y, z, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi a t}^{\,3}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} T(x', y', z', 0)\ e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}{4at}}\, dx'\, dy'\, dz'$$

A 4.1.5. 153 °C

A 4.1.6. 4,3 °C

A 4.1.7. 682,7 K

A 4.1.8. 240 Summanden

A 4.1.9. 56 Summanden

A 4.1.10. $T(r, z, t) = T_u^{(\nu)} - \sum\limits_{\sigma,\tau} A_{\sigma,\tau}^{(\nu)} J_0(m_\sigma r) \cos n_\tau z\ e^{-(m_\sigma^2 + n_\tau^2)at}$

$$A_{\sigma,\tau}^{(\nu)} = A_{\sigma,\tau}^{(\nu-1)}\ e^{-(m_\sigma^2 + m_\tau^2)at_{\nu-1}}$$
$$- 8\, \frac{T_u^{(\nu-1)} - T_u^{(\nu)}}{m_\sigma}\ \frac{\sin n_\sigma l}{\sin 2n_\sigma l + 2n_\sigma l}\ \frac{J_1(m_\sigma R)}{R[J_0^2(m_\sigma R) + J_1^2(m_\sigma R)]}$$

(R Walzenradius)

A 4.2.1. $\dfrac{d^2T}{dz^2} = 0,\ T = T_i + (T_{aW} - T_{iW})\, \dfrac{z}{z_a},$ 150 °C

A 4.2.2. $\dfrac{d^2T}{dr^2} + \dfrac{1}{r}\dfrac{dT}{dr} = 0,\ T = T_{iW} + \dfrac{T_{aW} - T_{iW}}{\ln \dfrac{r_a}{r_i}} \ln \dfrac{r}{r_i},$ 152 °C

A 4.2.3. $\dfrac{d^2T}{dr^2} + \dfrac{2}{r}\dfrac{dT}{dr} = 0,\ T = T_{iW} + \dfrac{T_{aW} - T_{iW}}{r_a - r_i}\, r_i r_a \left(\dfrac{1}{r_i} - \dfrac{1}{r}\right),$ 154,5 °C

A 4.2.4. $\alpha_{lam} = 8{,}8$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}, $\alpha_{turb} = 16{,}5$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}

A 4.2.5. $v < 1$ cm s^{-1}

A 4.2.6. $d > 13{,}4$ cm

A 4.2.7. $k = 488$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}

A 4.2.8. $\alpha = 28{,}6$ bzw. $23{,}5$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}

A 4.2.9. $l_{gl} = \dfrac{2ab}{a+b}$, $l_{gl} = \dfrac{2(ab - r^2)}{a+b+r}$

A 4.2.10. $\alpha = 29\,100$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}

A 4.2.11. $\alpha = 103$ kJ m^{-2} h^{-1} K^{-1}

Tabellen

Tab. 1.1.1. Dichte und Energiewerte von Energieträgern

Material	Dichte 10^3 kg m^{-3}	Verbrennungswärme MJ kg^{-1}	Heizwert MJ kg^{-1}
Benzin	0,740	46,0	43,5
Ethanol	0,790	30,0	27,0
Methanol	0,800	22,3	19,5
Petroleum	0,83	43,9	42,0
Heizöl	0,9 ··· 1,1	42,0	40,0

Tab. 1.1.2. Bindungsenergie der Atomkerne

Atomkern	Bindungsenergie MeV	Atomkern	Bindungsenergie MeV
$^{2}_{1}H$	2,19	$^{40}_{18}Ar$	342,3
$^{3}_{2}He$	7,61	$^{92}_{36}Kr$	793
$^{4}_{2}He$	28,20	$^{144}_{56}Ba$	1190
$^{6}_{3}Li$	34,31	$^{232}_{90}Th$	1744
$^{12}_{6}C$	91,8	$^{231}_{91}Pa$	1739
$^{13}_{6}Si$	96,7	$^{236}_{92}U$	1766
$^{28}_{14}Si$	234,5	$^{238}_{92}U$	1776

Tab. 1.1.3. Spezifische Wärmekapazität

a) feste Stoffe

Stoff	c kJ kg^{-1} K^{-1}	Stoff	c kJ kg^{-1} K^{-1}
Al (20 °C)	0,896	Pt (20 °C)	0,134
Pb (20 °C)	0,130	NaCl (20 °C)	0,867
Fe (20 °C)	0,465	Al_2O_3 (20 °C)	0,791
Graphit (20 °C)	0,753	Eis (0 °C)	2,05

Tab. 1.1.3 (Fortsetzung)

b) Flüssigkeiten

Stoff	c kJ kg⁻¹ K⁻¹	Stoff	c kJ kg⁻¹ K⁻¹
Wasser (20 °C)	4,19	Terpentin (20 °C)	1,88
Brom (20 °C)	0,46	Petroleum (20 °C)	2,8

c) Gase (molare Wärmekapazität, bezogen auf die Gaskonstante $R = 8{,}314$ kJ kmol^{-1} K^{-1})

T	Argon			Wasserstoff			Kohlendioxid		
K	C_V	C_p	$\varkappa$	C_V	C_p	$\varkappa$	C_V	C_p	$\varkappa$
40				1,508	2,568	1,700			
100				1,714	2,721	1,587			
150				2,050	3,053	1,489			
200	1,503	2,515	1,674	2,280	3,281	1,439			
250	1,501	2,508	1,671	2,406	3,407	1,416	3,219	4,262	1,324
300	1,500	2,504	1,670	2,469	3,469	1,405	3,490	4,512	1,293
350	1,500	2,503	1,669				3,724	4,756	1,271
400	1,500	2,502	1,668	2,510	3,509	1,398	3,973	4,983	1,254
500	1,500	2,501	1,668	2,518	3,518	1,397	4,368	5,372	1,230
600	1,500	2,501	1,667	2,53	3,53	1,39	4,690	5,694	1,214
800	1,500	2,501	1,667	2,56	3,56	1,39	5,186	6,186	1,193
1000	1,500	2,501	1,667	2,63	3,63	1,38	5,530	6,531	1,181
1500	1,500	5,501	1,667	2,89	3,89	1,35	6,020	7,019	1,166
2000	1,500	2,501	1,667	3,12	4,12	1,32			
2500				3,44	4,44	1,29			

Tab. 1.3.1. Trägheitsmoment I, Kreisfrequenz ω der Grundschwingung, Dissoziationsenergie ε_D zweiatomiger Moleküle

Molekül	I 10^{-47} kg m²	ω 10^{14} s⁻¹	ε_D eV
H_2	0,47	8,28	4,478
O_2	19,1	2,98	5,11
N_2	13,8	4,45	7,3
Cl_2	113	1,06	2,47
CO	15,0	4,09	8,4
NO	16,3	2,86	6,5
HCl	2,60	5,63	4,43

Tab. 2.1.1. Van-der-Waalssche Konstanten bei Zimmertemperatur und kritische Daten

Gas	p_k in MPa	V_k in m³ kmol⁻¹	T_k in K	a in kPa m⁶ kmol⁻²	b in m³ kmol⁻¹
HCl	8,43	0,060	324,6	90,4	0,020
H_2	1,29	0,065	33,2	19,0	0,022
He	0,229	0,058	5,2	3,4	0,024
H_2O	22,1	0,055	647,3	554	0,031
O_2	5,04	0,075	154,3	137	0,032
N_2	3,41	0,090	126,0	136	0,039
CO_2	7,36	0,096	304,1	365	0,043

Tab. 2.1.2. Boyle-Temperatur T_B in K

He	Kr	Ne	Ar	N_2	O_2	Luft
19	106	134	410	323	423	357

Tab. 2.2.1. Thermodynamische Zustandsfunktionen für Wasser und seinen Sattdampf (je Kilogramm)

p MPa	T °C	V' m³ kg⁻¹	V'' m³ kg⁻¹	H' kJ kg⁻¹	H'' kJ kg⁻¹	S' kJ kg⁻¹ K⁻¹	S'' kJ kg⁻¹ K⁻¹
0,001	6,98	0,0010001	129,21	29,33	2513,8	0,1060	8,9756
0,005	32,90	0,0010052	28,20	137,77	2561,2	0,4762	8,3952
0,01	45,83	0,0010102	14,68	191,84	2584,4	0,6493	8,1505
0,05	81,35	0,0010301	3,2415	340,57	2646,0	1,0912	7,5951
0,08	93,51	0,0010387	2,0879	391,72	2666,0	1,2330	7,4360
0,1	99,63	0,0010434	1,6946	417,51	2675,7	1,3027	7,3608
0,12	104,81	0,0010476	1,4289	439,36	2683,8	1,3609	7,2996
0,15	111,37	0,0010530	1,1597	467,13	2693,9	1,4336	7,2248
0,2	120,23	0,0010608	0,88592	504,7	2706,9	1,5301	7,1284
0,3	133,54	0,0010735	0,60586	561,4	2725,5	1,6717	6,9930
0,4	143,62	0,0010839	0,46242	604,7	2738,5	1,7764	6,8966
0,5	151,85	0,0010928	0,37481	640,1	2748,5	1,8604	6,8215
0,6	158,84	0,0011009	0,31556	670,4	2756,4	1,9308	6,7598
0,8	170,42	0,0011150	0,24030	720,9	2768,4	2,0457	6,6618
1	179,88	0,0011274	0,19430	762,6	2777,0	2,1382	6,5847
1,5	198,28	0,0011538	0,13165	844,7	2790,4	2,3144	6,4418
2	212,37	0,0011766	0,09953	908,6	2797,4	2,4468	6,3373
3	233,84	0,0012163	0,06662	1008,4	2801,9	2,6455	6,1832
5	263,92	0,0012858	0,03941	1154,6	2792,8	2,9209	5,9712
10	310,96	0,0014526	0,01800	1408,6	2724,4	3,3616	5,6143
15	342,12	0,0016580	0,01035	1612,2	2611,6	3,6877	5,3122
20	365,71	0,002038	0,005873	1828,8	2413,8	4,0181	4,9338
22	373,68	0,002675	0,003757	2007,7	2192,5	4,2891	4,5748

Tab. 2.3.1. Bindungsenergie

Molekül	ε_D in eV	Molekül	ε_D in eV
HD	4,513	N_2	7,3
D_2	4,556	O_2	5,11
H_2	4,478	Cl_4	2,47
HBr	3,78	OH^-	4,40
HCl	4,431	AgCl	3,1
HF	6,1	AgI	2,2
I_2	1,542	AgH	2,3
Br_2	2,0	AgO	1,4
F_2	2,2	CuO	4,5

Tab. 2.3.2. Chemische Konstante bei Zimmertemperatur

Molekül	j	Molekül	j
Ne	4,40	I_2	7,08
Ar	4,79	HCl	3,60
K	5,11	HI	4,65
Na	5,85	NO	4,52
H_2	0,31	CO	3,92
N_2	3,85	CO_2	4,90
O_2	4,55	H_2O	2,06
Cl_2	5,65	NH_3	2,54
Br_2	6,57	CH_4	2,04

Tab. 2.3.3. Bildungsenthalpie und -entropie bei Zimmertemperatur und 101,3 kPa, bezogen auf Wasserstoffionen in Wasser

Stoff	H in 10^3 kJ kmol^{-1}	S in kJ kmol^{-1} K^{-1}
H^+ (fl.)	0	0
H (g.)	0	115
H_2	0	131
O_2	0	205
OH^- (fl.)	−230	10,5
H_2O (g.)	241	188
N_2	0	192
N (g.)	470	153
CO	−110	198
CO_2	−393	214
C (graph.)	0	166
Cl_2	0	224
Cl (g.)	121	165
HCl	−91,6	187

Tab. 2.3.4. Ionisierungsspannung von Atomen in Volt

Atom	$A \to A^{1+}$	$A^{1+} \to A^{2+}$	$A^{2+} \to A^{3+}$	$A^{3+} \to A^{4+}$	$A^{4+} \to A^{5+}$	$A^{5+} \to A^{6+}$
H	13,54					
He	24,48	54,16				
Li	5,37	75,3	121,9			
Be	9,30	18,12	153,1	216,6		
B	8,28	24,99	37,70	258,0	338,5	
C	11,24	24,28	47,55	64,1	390,1	
N	14,51	29,41	47,36	77,0	93,3	549
O	13,57	34,75	54,8	77,5	113,3	137,3
Ne	21,47	40,67	63,2	97,1	127,0	159,1
Ar	15,68	27,64	40,94	59,7	75,7	92,1
Al	5,94	18,85	28,35	119,6	154,9	192,7
P	10,43	19,75	30,08	51,1	64,6	222,8

Tab. 3.2.1. Leitfähigkeit γ, Beweglichkeit b und Konzentration N der Ladungsträger

Metall	γ in $10^8\,\Omega^{-1}\,m^{-1}$	b in $10^{-8}\,m^2\,V^{-1}\,s^{-1}$	N in $10^{28}\,m^{-3}$
Ag	0,62	5,2	7,4
Cu	0,57	3,1	11,6
Au	0,45	3,2	8,9
Bi	0,0083	525	0,0010

Tab. 3.2.2. Diffusionskoeffizient

Stoffe	T in K	D in $m^2\,s^{-1}$
H_2 in H_2	65,1	$1{,}006 \cdot 10^{-5}$
	296	$1{,}647 \cdot 10^{-4}$
H in H_2	349	$2{,}26 \cdot 10^{-4}$
	666	$5{,}42 \cdot 10^{-4}$
He in He	276	$6{,}24 \cdot 10^{-5}$
	346	$9{,}02 \cdot 10^{-5}$
H_2 in Luft	300	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$
D_2 in Luft	300	$5{,}65 \cdot 10^{-5}$
He in Luft	276	$6{,}24 \cdot 10^{-5}$
Hg in Luft	413	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
NaCl in H_2O	283	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$
Zucker in H_2O	291	$3{,}7 \cdot 10^{-10}$
Au in Pb	440	$4{,}6 \cdot 10^{-12}$
K in KBr	920	$5{,}2 \cdot 10^{-8}$

Tab. 3.2.3. Ionenbeweglichkeit b in unendlich verdünnten Lösungen bei 18 °C

Ion	b in 10^{-9} m² V⁻¹ s⁻¹	Ion	b in 10^{-9} m² V⁻¹ s⁻¹
H^+	326	OH^-	18,0
Na^+	44,1	F^-	49,3
K^+	66,0	Cl^-	68,7
Cu^{++}	46,9	I^-	69,2
Fe^{++}	47	NO_3^-	64,8
Fe^{+++}	63	SO_4^{-}	71,2

Tab. 3.2.4. Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \gamma/c$ in Ω^{-1} m² kmol⁻¹ bei 18 °C
(Lösungsmittel Wasser, γ spezifische elektrische Leitfähigkeit, c Konzentration in kmol m^{-3})

c	0	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10
NaCl	10,90	10,81	10,68	8,35	7,31	5,19	
KCl	13,0	12,91	12,73	12,24	11,20	9,83	
HCl				37,0	35,1	33,1	6,44
NaOH	21,74		20,8	20,0	18,3	16,0	
CH_3COOH	34,95	10,7	4,1	1,43	0,46	0,13	0,005

Tab. 3.2.5. Thermoelektrische Spannungsreihe für vollkommen reine Metalle für Temperaturen zwischen 0 °C und 100 °C

Metall	Se	Te	Sb	Ge	Fe	Zn	Cu	Ag	W
ε in 10^{-6} V K⁻¹	1000	400	327	300	16,2	3,1	2,8	2,6	1,7

Metall	Sn	Pb	Al	Pt	Co	Ni	Bi
ε in 10^{-6} V K⁻¹	0,2	0	−0,4	−3,1	−17,3	−17,6	−70

Tab. 4.1.1. Dichte, spezifische Wärmekapazität, spezifische Wärmeleitfähigkeit bei Zimmertemperatur

	ϱ in kg m⁻³	c in kJ kg⁻¹ K⁻¹	λ in kJ m⁻¹ s⁻¹ K⁻¹
Aluminium	2700	0,897	203
Chromnickelstahl	7900	0,48	14,5
Kupfer	8900	0,42	370
Messing	8600	0,38	800 ··· 1150
Porzellan	2300	0,80	1,05 ··· 1,3
Ziegel	1700	0,84	0,4 ··· 0,5
Asbest	2000	0,8	0,7
Glas	2400	0,82	0,12
Glaswolle	50	0,66	0,037
Wasser	998,2	4,18	0,596

Tab. 4.2.1. Dichte, spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck (101,3 kPa), spezifische Wärmeleitfähigkeit von Luft

T in °C	ϱ in kg m^{-3}	c_p in kJ kg^{-1} K^{-1}	λ in J m^{-1} s^{-1} K^{-1}
−50	1,53	1,009	0,0205
0	1,25	1,006	0,0243
50	1,06	1,009	0,0278
100	0,91	1,009	0,0311

Tab. 5. Physikalische Konstanten

Elektrische Feldkonstante	ε_0	$8{,}8542 \cdot 10^{-12}$ A s V^{-1} m^{-1}
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$1{,}2566 \cdot 10^{-6}$ V s A^{-1} m^{-1}
BOLTZMANN-Konstante	k	$1{,}3807 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
Elektrisches Elementarquantum	e	$1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ A s
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c	$2{,}99792 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}
AVOGADROsche Konstante	N_A	$6{,}0220 \cdot 10^{26}$ kmol^{-1}
Ruhmasse des Elektrons	m_e	$9{,}1095 \cdot 10^{-31}$ kg
Ruhmasse des Protons	m_p	$1{,}6726 \cdot 10^{-27}$ kg
Ruhmasse des Neutrons	m_n	$1{,}6750 \cdot 10^{-27}$ kg
Allgemeine Gaskonstante	R	$8{,}3144 \cdot 10^{3}$ J kmol^{-1} K^{-1}
PLANCKsches Wirkungsquantum	h	$6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ J s
FARADAY-Konstante	F	$9{,}6485 \cdot 10^{7}$ A s kmol^{-1}

Tab. 6. Bezeichnung der wichtigsten Größen

A Fläche, mechanische Energie, technische Arbeit
A_r relative Atommasse
a VAN-DER-WAALSsche Konstante, Temperaturleitfähigkeit
B zweiter Virialkoeffizient
$\boldsymbol{B}$ magnetische Flußdichte
B_f EINSTEIN-Koeffizient für die induzierte Emission
b VAN-DER-WAALSsche Konstante, Beweglichkeit
C molare Wärmekapazität
c spezifische Wärmekapazität
$c_i = N_i/N$ Konzentration der i-ten Komponente
$\hat{c}_i = \varrho_i/\varrho$ Masseanteil der i-ten Komponente
D Diffusionskoeffizient, DEBYE-Länge
d Dicke
E Exergie
$\boldsymbol{E}$ elektrische Feldstärke
$\boldsymbol{e}$ Einheitsvektor
F freie Energie
f Anzahl der Freiheitsgrade, Verteilungsdichte
G freie Enthalpie
g Fallbeschleunigung, Gewichtsfaktor
H Enthalpie, Brennwert
h Höhe, Wirkungsquantum
I Trägheitsmoment, Informationsentropie
$\boldsymbol{I}$ Tensor der Impulsstromdichte

Tab. 6 (Fortsetzung)

J	Stromdichte, verallgemeinerte thermodynamische Stromdichte
$\boldsymbol{J}$	magnetische Polarisation
K_p	Gleichgewichtskonstante
k	Anzahl der Komponenten, Wärmedurchgangskoeffizient
$\boldsymbol{L}$	Drehimpuls
L_{ik}	phänomenologischer Koeffizient
l	Rotationsquantenzahl, Länge
M	molare Masse
$\boldsymbol{M}$	Magnetisierung
M_{r}	relative Molekülmasse
m	Masse
N	Teilchendichte, Konzentration
n	Stoffmenge, Hauptquantenzahl
P	Leistung, Entropieproduktion, Wahrscheinlichkeit
$\boldsymbol{P}$	Drucktensor
p	Druck, Impulskoordinate
Q	thermische Energie
q	Lagekoordinate
R	Pumprate
r	Abstand, Anzahl der Phasen
$\boldsymbol{r}$	Ortsvektor
S	Entropie, Strahldichte
T	Temperatur
t	Zeit
U	innere Energie
V	Volumen
V_{L}	LJAPUNOW-Funktion
v	Geschwindigkeit
W	Energie, statistisches Gewicht
w	Windgeschwindigkeit
X	verallgemeinerte thermodynamische Kraft (Triebkraft)
x	Schwankung, Anharmonizitätsfaktor, Dampfgehalt
Z	Zustandssumme
α	Ionisierungsgrad, Dissoziationsgrad, Wärmeübergangskoeffizient, räumlicher Ausdehnungskoeffizient von Gasen und Flüssigkeiten
β	Druckkoeffizient, Dissoziationsgrad, räumlicher Ausdehnungskoeffizient fester Körper
γ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
ε	Volumenverhältnis, Energie
ζ	exergetischer Wirkungsgrad, Leistungsziffer, chemische Konstante
η	Wirkungsgrad, dynamische Viskosität
$\varkappa$	adiabatischer Koeffizient, magnetische Suszeptibilität
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_i	Eigenwert
μ	chemisches Potential
ν	Frequenz, stöchiometrische Zahl, kinematische Viskosität
$\boldsymbol{\Pi}$	Tensor der Reibung
π	Druckverhältnis
ϱ	Dichte (der Masse)
σ	Produktionsdichte, Quelldichte
τ	Temperaturverhältnis, Gewichtsfaktor, Periodendauer
Φ	elektrisches Potential
ω	Winkelgeschwindigkeit

Literatur- und Quellenverzeichnis

Reihe „Physik in Beispielen“

Leipzig: VEB Fachbuchverlag; Thun und Frankfurt/M.: Verlag Harri Deutsch

[1] HAJKO, V.: Mechanik und Wärmelehre. 1975
[2] HAJKO, V.; SCHILLING, H.: Elektrik — Optik — Quantentheorie. 1975
[3] SCHILLING, H.: Statistische Physik. 1972
[4] SCHILLING, H.: Elektromagnetische Felder und Wellen. 1975
[5] SCHILLING, H.: Festkörperphysik. 1977
[6] SCHILLING, H.: Optik und Spektroskopie. 1980

Mathematische und physikalische Grundlagen

[7] BRONSTEIN, I. N.; SEMENDJAJEW, K. A.: Taschenbuch der Mathematik. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft; Thun und Frankfurt/M.: Verlag Harri Deutsch 1980
[8] EBELING, W.: Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen. Leipzig: BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1976
[9] JOOS, G.: Lehrbuch der theoretischen Physik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1964; Wiesbaden: Akademische Verlagsgesellschaft 1977
[10] LANDAU, L. D.; LIFSCHITZ, E. M.: Lehrbuch der theoretischen Physik. Bd. V: Statistische Physik. 1979; Bd. VI: Hydrodynamik. 1981. Berlin: Akademie-Verlag
[11] MENDE, D.; SIMON, G.: Physik. Gleichungen und Tabellen. Leipzig: VEB Fachbuchverlag 1983
[12] OREAR, JAY: Physik. München: Carl Hanser-Verlag 1982
[13] POHL, R. W.: Einführung in die Physik. Bd. 1: Mechanik, Akustik, Wärmelehre. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1962
[14] SOMMERFELD, A.: Vorlesungen über theoretische Physik. Bd. 5: Thermodynamik und Statistik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1965; Thun und Frankfurt/M.: Verlag Harri Deutsch (Nachdruck)
[15] BAEHR, H.: Thermodynamik. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1966
[16] BASAROW, I. P.: Thermodynamik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1974
[17] BITTRICH, H.-J.: Leitfaden der chemischen Thermodynamik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1976
[18] ELSNER, N.: Grundlagen der technischen Thermodynamik. Berlin: Akademie-Verlag 1980
[19] KLUGE, G.; NEUGEBAUER, G.: Grundlagen der Thermodynamik. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1976
[20] MÜNSTER, A.: Chemische Thermodynamik. Berlin: Akademie-Verlag 1969

[21] PLANCK, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1964
[22] DE GROOT, S. R.; MAZUR, P.: Non-Equilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publishing Company 1962

Spezielle Probleme
Stabilität und Strukturbildung

[23] LASALLE, J.; LEFSCHETZ, L.: Die Stabilitätstheorie von Ljapunow. München: Bibliographisches Institut 1967
[24] HAKEN, H.: Rev. Mod. Phys. 47 (1975) 67
[25] HAKEN, H. (Hrsg.): Synergetics (Reihe). Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag seit 1972
[26] WOLKENSTEIN, M. W.: Uspechi Fis. Nauk 109 (1973) 499
[27] PRIGOGINE, I.; WIAME, J. M.: Experientia 2 (1946) 450
[28] PRIGOGINE, I.; LEFEVER, R.: Journ. Chem. Phys. 48 (1968) 1695
[29] GLANSDORF, P.; PRIGOGINE, I.: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. London, New York, Sydney, Toronto: Wiley Interscience 1971
[30] EIGEN, M.: Die Naturwissenschaft 58 (1971) 465; 64 (1977) 561; 65 (1978) 7 und 341
[31] SCHRÖDINGER, H.: What is life? Cambridge 1944
[32] ZHABOTINSKY, A. M.: Biofizika 9 (1964) 306; Journ. theor. Biol. 40 (1973) 45
[33] BITTRICH, H.-J.: Wiss. Zeitschr. TH Leuna—Merseburg 5 (1963) 369; Makrokosmos/Mikrokosmos. Bd. II: S. 209. Berlin: Akademie-Verlag 1967

Wärmetechnische Prozesse und Energienutzung

[34] SCHILLING, H.: Neue Hütte 10 (1963) 199
[35] BORST, W.: Physik in unserer Zeit 8 (1977) 131
[36] BRODA, E.: Naturwiss. Rundschau 28 (1975) 365
[37] BÖGER, P.: Naturwiss. Rundschau 28 (1975) 429

Die Steuerung von Wärmeprozessen und die optimale Nutzung von Energievorräten ist nicht nur durch den ständig wachsenden Energiebedarf, die Weiterentwicklung von Wärmekraftmaschinen und die zunehmende Umweltbelastung von Interesse. Auch gesetzmäßig ablaufende Vorgänge im menschlichen Körper, biologisches Wachstum und die Bildung sich selbst reproduzierender, lebensfähiger Zellen aus den Bausteinen der unbelebten Natur beruhen auf den physikalischen Grundgesetzen von Wärme und Energie. Das Buch behandelt diese zusammen mit den wichtigsten Anwendungen in der Wärmetechnik, der Chemie und der Biophysik.

Der erste Teil befaßt sich mit Energiequellen, dem ersten und dem zweiten Hauptsatz im Zusammenhang mit Grundbegriffen wie Entropie und Reversibilität, der Funktion von Wärmekraftmotoren und Wärmepumpen. Im zweiten Teil werden unter dem Gesichtspunkt von Gleichgewichtsvorgängen das Verhalten realer Gase, Sieden und Kondensieren, Stoffumwandlung und die Eigenschaften von Lösungen untersucht. Der dritte Teil hat die Thermodynamik irreversibler Prozesse zum Inhalt, Vorgänge nahe dem Gleichgewicht, wie z. B. die Elektrolyse und die Thermoelektrizität, sowie Prozesse weitab vom Gleichgewicht, wie z. B. die Strukturbildung im Fließgleichgewicht und das Räuber-Beute-Modell der Ökologie. Im vierten Teil werden die Gesetzmäßigkeiten der Wärmeleitung und des Wärmeüberganges beschrieben. Methodisch ist jeder der 13 Abschnitte des Buches dreigeteilt: In einer kurzen Einführung sind die theoretischen Grundlagen zusammengefaßt. Das Schwergewicht jeden Abschnitts bilden ausgewählte Beispiele und Probleme, die bis zur numerischen Lösung diskutiert werden. Abschließend folgen Aufgaben mit Angabe der Lösung.